

cont US 6,525,151 B1

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

[12] 发明专利申请公开说明书

C08F291/00

C08F293/00 C08F 4/00

C08F 2/38

[21] 申请号 99810465.5

[43] 公开日 2001 年 10 月 3 日

[11] 公开号 CN 1315971A

[22] 申请日 1999.8.23 [21] 申请号 99810465.5

[30] 优先权

[32] 1998.9.3 [33] EP [31] 98810878.3

[86] 国际申请 PCT/EP99/06171 1999.8.23

[87] 国际公布 WO00/14134 英 2000.3.16

[85] 进入国家阶段日期 2001.2.28

[71] 申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 M·罗斯 R·普法恩德纳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 王其源

权利要求书 19 页 说明书 36 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 烯属不饱和单体在聚合物上的接枝方法

[57] 摘要

本发明涉及制备接枝聚合物的方法,其中在第一步 A) 将稳定的硝酰基自由基接枝到聚合物上,该步包括将聚合物及稳定的硝酰基自由基(NO·)加热;并且在第二步 B) 将步骤 A) 的接枝聚合物在烯属不饱和单体或低聚物存在下加热到硝酰基-聚合物键发生断裂的温度并且在聚合物自由基处引发烯属不饱和单体或低聚物的聚合;保持该温度进行进一步聚合并随后将混合物冷却至 60℃ 以下。另外的目标为由该方法制备的接枝聚合物、聚合的自由基引发剂的应用及 NO 自由基在接枝聚合物方面的应用。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 制备接枝聚合物的方法, 其中在第一步

A) 将稳定的硝酰基自由基接枝到聚合物上, 该步骤包括将聚合物及稳定的硝酰基自由基($\text{NO}\bullet$)自由基加热; 并且在第二步

5 B) 将步骤 A) 的接枝聚合物在烯属不饱和单体或低聚物存在下加热到硝酰基-聚合物键发生断裂的温度并且在聚合物自由基处引发烯属不饱和单体或低聚物的聚合; 保持该温度进行进一步聚合并随后将混合物冷却至 60°C 以下。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中另外存在自由基源。

10 3. 根据权利要求 2 的方法, 其中自由基源为双偶氮化合物、过氧化物或氢过氧化物。

4. 根据权利要求 3 的方法, 其中自由基源为 2, 2'-偶氮二异丁腈、2, 2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、2, 2'-偶氮二(2, 4-二甲基戊腈)、2, 2'-偶氮二(4-甲氧基-2, 4-二甲基戊腈)、1, 1'-偶氮二(1-环己烷甲腈)、
15 2, 2'-偶氮二(异丁酰胺)二水合物、2-苯基偶氮-2, 4-二甲基 4-甲氧基戊腈、2, 2'-偶氮二异丁酸二甲酯、2-(氨基甲酰基偶氮)异丁腈、2, 2'-偶氮二(2, 4, 4-三甲基戊烷)、2, 2'-偶氮二(2-甲基丙烷)、2, 2'-偶氮二(N, N'-二亚甲基异丁腈)、游离碱或盐酸化物、2, 2'-偶氮二(2-咪基丙烷)、游离碱或盐酸化物、2, 2'-偶氮二{2-甲基-N-[1, 1-二(羟甲基)乙基]丙酰胺}或 2, 2'-偶氮二{2-甲基-N-[1, 1-二(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺};

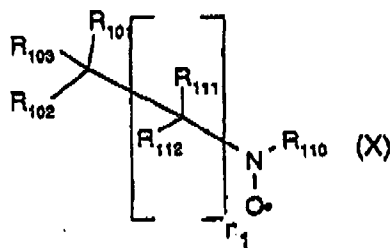
乙酰基环己烷磺酰基过氧化物、过氧化二碳酸二异丙酯、过新癸酸叔戊酯、过新癸酸叔丁酯、过新戊酸叔丁酯、过新戊酸叔戊酯、过氧化二(2, 4-二氯苯甲酰基)、过氧化二异壬酰基、过氧化二癸酰基、
25 过氧化二辛酰基、过氧化二月桂酰基、过氧化二(2-甲基苯甲酰基)、过氧化二琥珀酸、过氧化二乙酰基、过氧化二苯甲酰、过 2-乙基己酸叔丁酯、二(4-氯苯甲酰基)-过氧化物、过异丁酸叔丁酯、过马来酸叔丁酯、1, 1-二(叔丁基过氧)3, 5, 5-三甲基环己烷、1, 1-二(叔丁基过氧)环己烷、叔丁基过氧异丙基碳酸酯、过异壬酸叔丁酯、2, 5-二甲基己烷 2, 5-二苯甲酸酯、过乙酸叔丁酯、过苯甲酸叔戊酯、过苯甲酸叔丁酯、2, 2-二(叔丁基过氧)丁烷、2, 2-二(叔丁基过氧)丙烷、

01.00.00

- 过氧化二异丙苯、2,5-二甲基己烷-2,5-二叔丁基过氧化物、3-叔丁基过氧 3-苯基-2-苯并[c]呋喃酮、过氧化二叔戊基、 α, α' -二(叔丁基过氧异丙基)苯、3,5-二(叔丁基过氧)3,5-二甲基 1,2-二氧戊环、过氧化二叔丁基、2,5-二甲基己烷-2,5-二叔丁基过氧化物、
- 5 3,3,6,6,9,9-六甲基 1,2,4,5-四氧杂环壬烷、蒽烷过氧化氢、氢过氧化蒽烷、二异丙苯单- α -过氧化氢、氢过氧化枯烯或叔丁基过氧化氢。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中聚合物为聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、苯乙烯嵌段共聚物、聚丁二烯、聚异戊二烯、EPDM (乙烯-丙烯-二烯单体) 或 EPR (乙丙橡胶)。
- 10

6. 根据权利要求 1 的方法，其中稳定的游离硝酰基自由基为式 (X) 的化合物：



- 15 其中 n_1 为 0 或 1

R_{101} 、 R_{102} 、 R_{103} 彼此各自独立地为氢、卤素、 NO_2 、氨基、 $-CONR_{105}R_{106}$ 、 $-(R_{109})COOR_{104}$ 、 $-C(O)-R_{107}$ 、 $-OR_{108}$ 、 $-SR_{108}$ 、 $-NHR_{108}$ 、 $-N(R_{108})_2$ 、氨基甲酰基、二(C_1-C_{18} 烷基)氨基甲酰基、 $-C(=NR_{108})(NHR_{106})$ ；

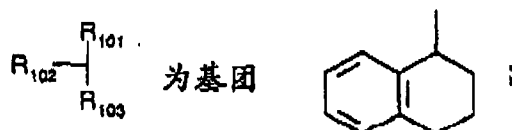
- 未取代 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{18} 烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_7-C_9 苯基烷基、 C_3-C_{12} 环烷基或含有至少一个氮或氧原子的 C_3-C_{12} 环烷基；或
- 20

C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{18} 烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_7-C_9 苯基烷基、 C_3-C_{12} 环烷基或含有至少一个氮或氧原子的 C_3-C_{12} 环烷基，它们可被 NO_2 、卤素、氨基、羟基、氰基、羧基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷硫基、 C_1-C_4 烷基氨基或二(C_1-C_4 烷基)氨基取代；或

- 25 苯基，其是未被取代或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷硫基、卤素、氨基、羟基、羧基、 C_1-C_4 烷基氨基或二(C_1-C_4 烷基)氨基取代；

01.02.28

或 R_{102} 和 R_{103} 与连接的碳原子一起形成 C_3-C_{12} 环烷基基团、(C_4-C_{12} 环烷酮)基基团或含有至少一个 O 原子和/或 NR_{108} 基团的 C_3-C_{12} 环烷基基团; 或者如果 n_1 为 1



5

R_{104} 为氢、 C_1-C_{18} 烷基、苯基、碱金属阳离子或四烷基铵阳离子;

R_{105} 和 R_{106} 为氢、 C_1-C_{18} 烷基、被至少一个羟基基团取代或被连在一起形成 C_2-C_{12} 亚烷基桥或被至少一个 O 或/和 NR_{108} 原子中断的 C_2-C_{12} 亚烷基桥的 C_2-C_{18} 烷基;

10 R_{107} 为氢、 C_1-C_{18} 烷基或苯基;

R_{108} 为氢、 C_1-C_{18} 烷基或被至少一个羟基基团取代的 C_2-C_{18} 烷基;

R_{109} 为 C_1-C_{12} 亚烷基或直接键;

R_{110} 为通过叔碳原子连接到氮原子上的 C_4-C_{18} 烷基、 C_9-C_{11} 苯基烷基、 C_3-C_{12} 环烷基或含有至少一个氮或氧原子的 C_3-C_{12} 环烷基; 或

15 通过叔碳原子连接到氮原子上的 C_4-C_{18} 烷基、 C_9-C_{11} 苯基烷基、 C_3-C_{12} 环烷基或含有至少一个氮或氧原子的 C_3-C_{12} 环烷基, 它们可被 NO_2 、卤素、氨基、羟基、氰基、羧基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷硫基、 C_1-C_4 烷基氨基或二(C_1-C_4 烷基)氨基取代; 或20 苯基、萘基, 其未被取代或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷硫基、卤素、氨基、羟基、羧基、 C_1-C_4 烷基氨基或二(C_1-C_4 烷基)氨基取代;

如果 n_1 为 1

R_{111} 为 C_1-C_{18} 烷基、 C_7-C_9 苯基烷基、 C_3-C_{12} 环烷基或含有至少一个氮或氧原子的 C_3-C_{12} 环烷基; 或

25 C_1-C_{18} 烷基、 C_7-C_9 苯基烷基、 C_3-C_{12} 环烷基或含有至少一个氮或氧原子的 C_3-C_{12} 环烷基, 它们可被 NO_2 、卤素、氨基、羟基、氰基、羧基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷硫基、 C_1-C_4 烷基氨基或二(C_1-C_4 烷基)氨基取代; 或



苯基、萘基，其未被取代或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷基硫、卤素、氨基、羟基、羧基、 C_1-C_4 烷基氨基或二(C_1-C_4 烷基)氨基取代；或

多环脂环族环体系或含有至少一个二或三价氮原子的多环脂环族环体系；或

R_{110} 和 R_{111} 一起形成 C_2-C_{12} 亚烷基桥、 C_3-C_{12} alkylene-*on* 桥或被至少一个 O 或 N 原子中断的 C_2-C_{12} 亚烷基桥，这些桥是未被取代的或被 C_1-C_{18} 烷基、羟基(C_1-C_4)烷基、苯基、 C_7-C_9 苯基烷基、 NO_2 、卤素、氨基、羟基、氨基、羧基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷基硫基、 C_1-C_4 烷基氨基或二(C_1-C_4 烷基)氨基取代，

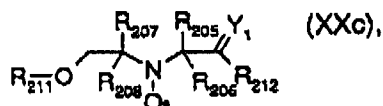
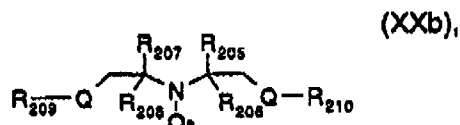
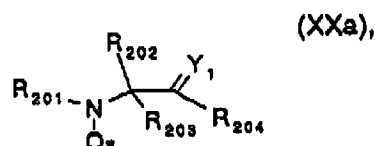
R_{112} 为氢， $-(R_{109})COOR_{104}$ ，氨基， $-OR_{108}$ ， $-SR_{108}$ ， $-NHR_{108}$ ， $-N(R_{108})_2$ ， $-NH-C(O)-R_{108}$ ，未取代的 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{18} 烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_7-C_9 苯基烷基、 C_3-C_{12} 环烷基或含有至少一个氮或氧原子的 C_3-C_{12} 环烷基；或

C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{18} 烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_7-C_9 苯基烷基、 C_3-C_{12} 环烷基或含有至少一个氮或氧原子的 C_3-C_{12} 环烷基，它们可被 NO_2 、卤素、氨基、羟基、氨基、羧基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷基硫基、 C_1-C_4 烷基氨基或二(C_1-C_4 烷基)氨基取代；或

苯基、萘基，其未被取代或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷基硫基、卤素、氨基、羟基、羧基、 C_1-C_4 烷基氨基、二(C_1-C_4 烷基)氨基取代；或

R_{111} 和 R_{112} 与连接的碳原子一起形成 C_3-C_{12} 环烷基基团。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中稳定的硝酰基自由基为式 XXa，XXb 或 XXc 的化合物：





其中

Y_1 为 O 或 CH_2 ;

Q 为 O 或 NR_{220} , 其中 R_{220} 为氢或 C_1-C_{18} 烷基;

- 5 R_{201} 为叔 C_4-C_{18} 烷基或苯基, 它们是未被取代的或被卤素、OH、 $COOR_{221}$ 或 $C(O)-R_{222}$ 取代, 其中 R_{221} 为氢、碱金属原子或 C_1-C_{18} 烷基而 R_{222} 为 C_1-C_{18} 烷基; 或

R_{201} 为 C_5-C_{12} 环烷基、被至少一个 O 或 N 原子中断的 C_5-C_{12} 环烷基、多环烷基基团或被至少一个 O 或 N 原子中断的多环烷基基团;

- 10 R_{202} 和 R_{203} 独立地为 C_1-C_{18} 烷基、苄基、 C_5-C_{12} 环烷基或苯基, 它们是未被取代的或被卤素、OH、 $COOR_{221}$ 或 $C(O)-R_{222}$ 取代或者一起与碳原子形成 C_5-C_{12} 环烷基环;

如果 Y_1 为 O,

- 15 R_{204} 和 R_{212} 为 OH、O(碱金属) C_1-C_{18} 烷氧基、苄氧基、 $NR_{223}R_{224}$, 其中 R_{223} 和 R_{224} 彼此独立地为氢、 C_1-C_{18} 烷基或苯基, 它们是未被取代的或被卤素、OH、 $COOR_{221}$ 或 $C(O)-R_{222}$ 取代;

如果 Y_1 为 CH_2 ,

R_{204} 为 OH、 C_1-C_{18} 烷氧基、苄氧基、 $O-C(O)-(C_1-C_{18})$ 烷基或 $NR_{223}R_{224}$;

- 20 R_{212} 为基团 $C(O)R_{225}$, 其中 R_{225} 为 OH、 C_1-C_{18} 烷氧基、苄氧基、 $NR_{223}R_{224}$, 其中 R_{223} 和 R_{224} 彼此独立地为氢、 C_1-C_{18} 烷基或苯基, 它们是未被取代的或被卤素、OH、 $COOR_{221}$ 或 $C(O)-R_{222}$ 取代;

R_{205} , R_{206} , R_{207} 和 R_{208} 彼此独立地为 C_1-C_{18} 烷基、 C_5-C_{12} 环烷基或苯基; 或

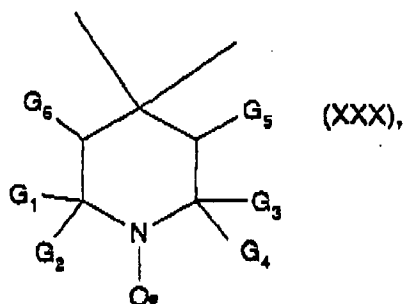
- 25 R_{205} 及 R_{208} 和/或 R_{207} 及 R_{206} 一起与碳原子形成 C_5-C_{12} 环烷基环;

R_{209} 和 R_{210} 彼此独立地为氢、甲酰基、 C_2-C_{18} 烷基羧基、苯甲酰基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_5-C_{12} 环烷基、被至少一个 O 或 N 原子中断的 C_5-C_{12} 环烷基、未被取代或被卤素、OH、 $COOR_{221}$ 或 $C(O)-R_{222}$ 取代的苄基或苯基;

- 30 R_{211} 为甲酰基、 C_2-C_{18} 烷基羧基、苯甲酰基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_5-C_{12} 环烷基、被至少一个 O 或 N 原子中断的 C_5-C_{12} 环烷基、未被取代或被卤素、OH、 $COOR_{221}$ 或 $C(O)-R_{222}$ 取代的苄基或苯基。

01.00.28

8. 根据权利要求1的方法, 其中稳定的硝酰基自由基包含式(XXX)的结构单元:

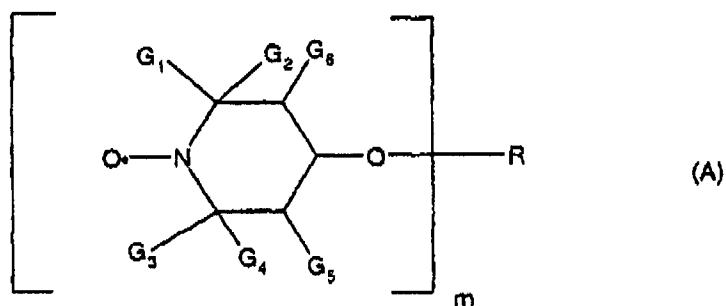


5 其中 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 独立地为 C_1 - C_6 烷基或 G_1 和 G_2 或 G_3 和 G_4 或 G_1 和 G_3 及 G_2 和 G_4 一起形成 C_5 - C_{12} 环烷基基团;

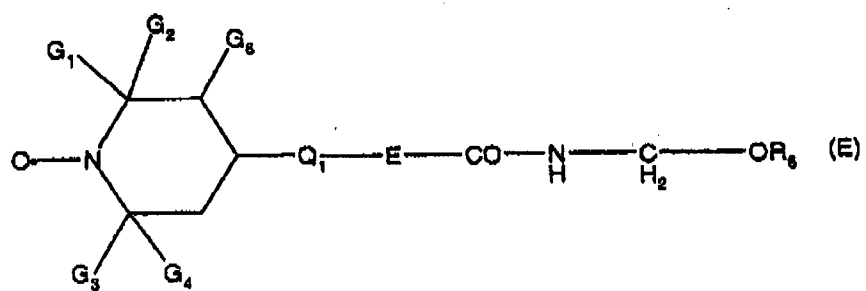
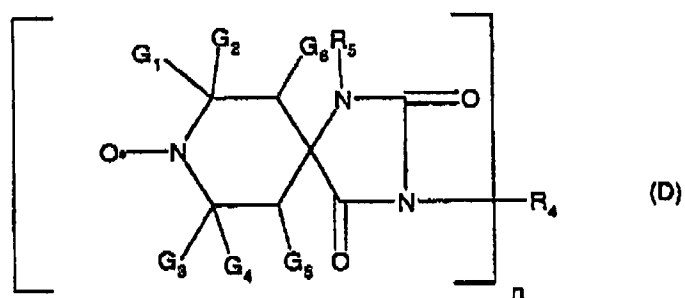
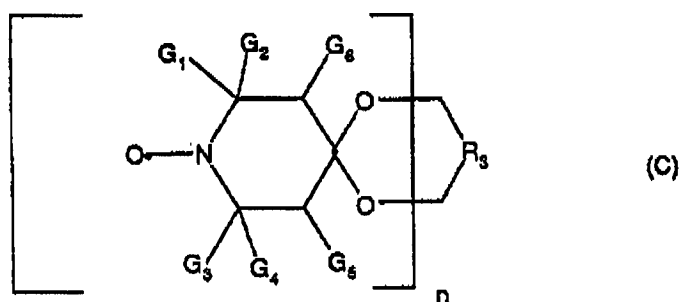
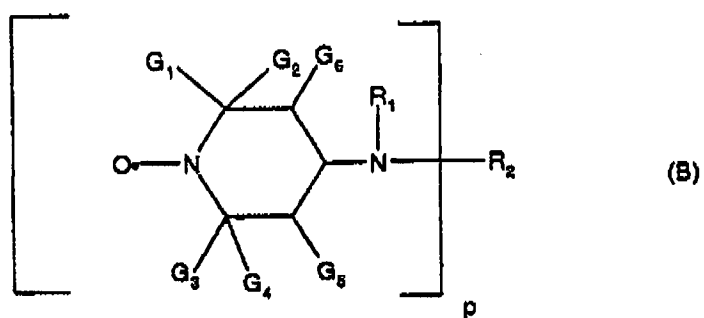
G_5 、 G_6 独立地为 H、 C_1 - C_{18} 烷基、苯基、萘基或基团 $COOC_1$ - C_{18} 烷基。

9. 根据权利要求8的方法, 其中包含式(XXX)结构单元的化合物为具有式 A-S 的任意一个:

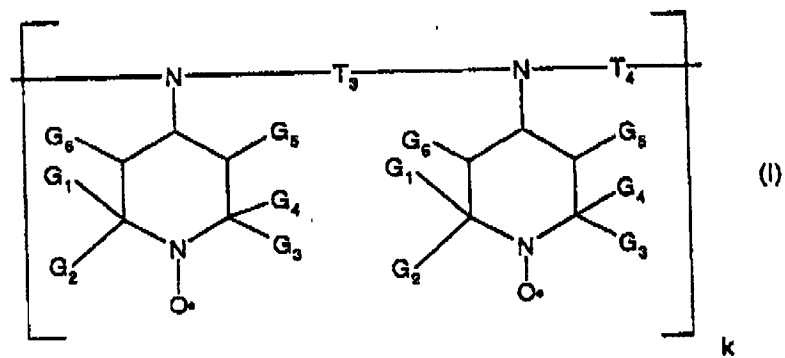
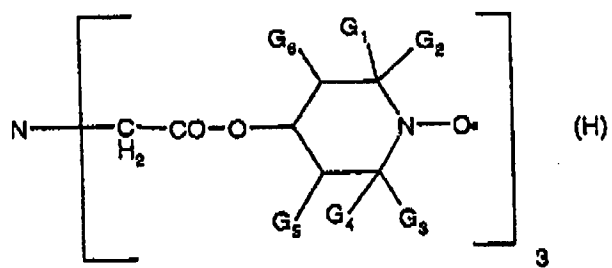
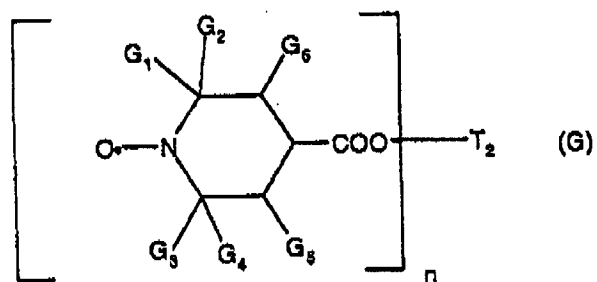
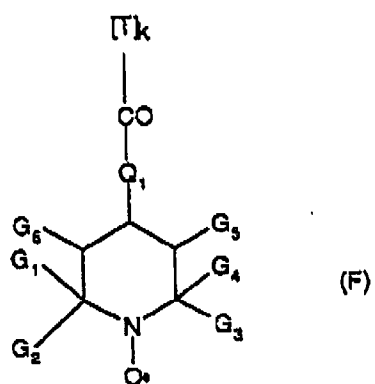
10



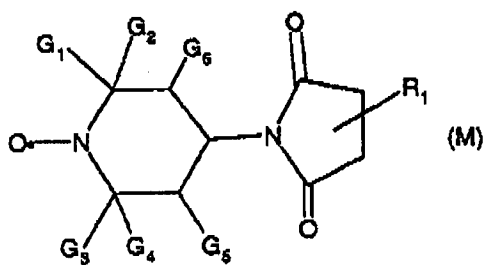
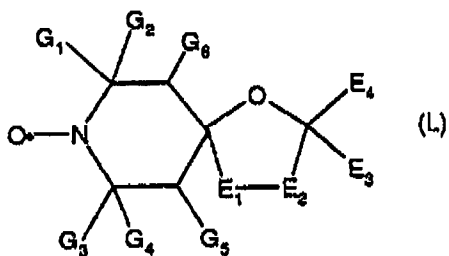
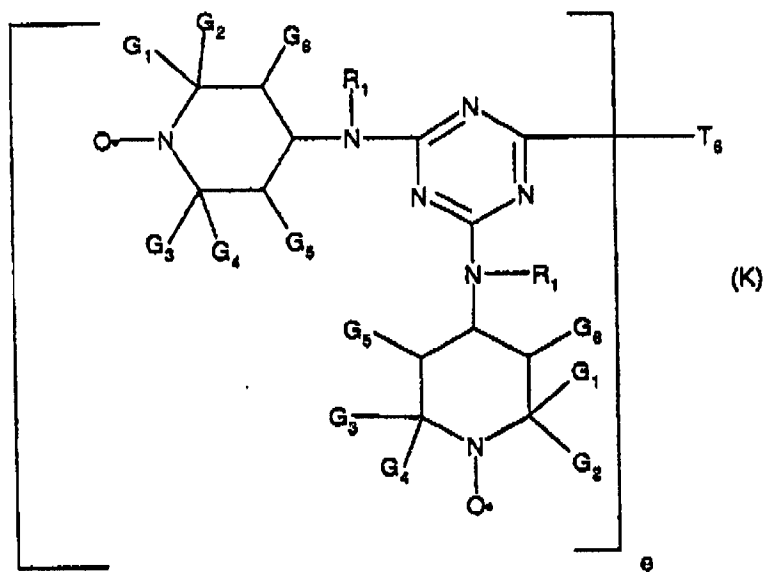
01.02.28



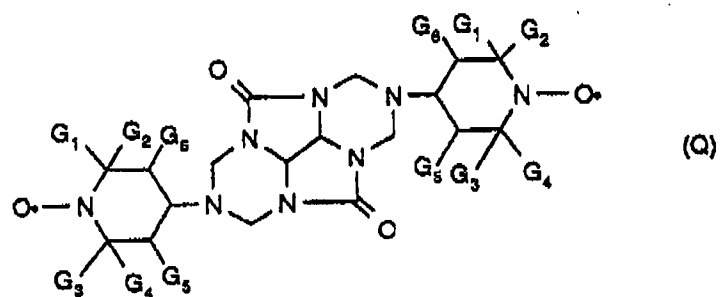
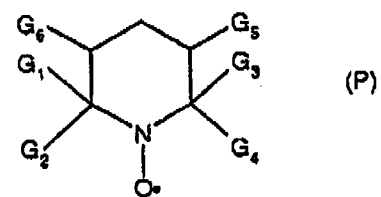
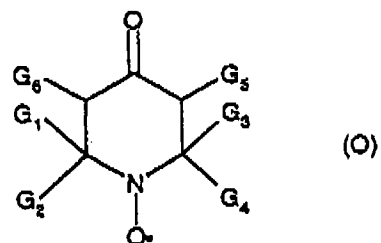
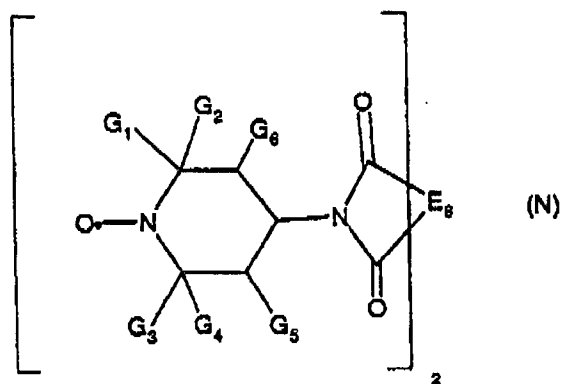
01.03.23



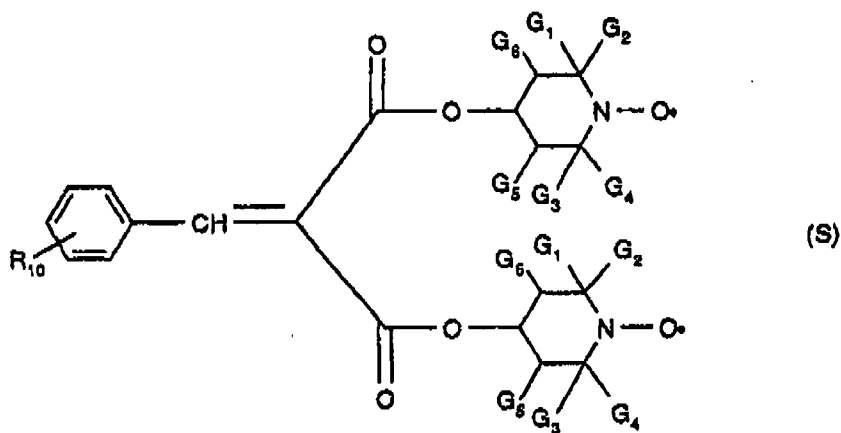
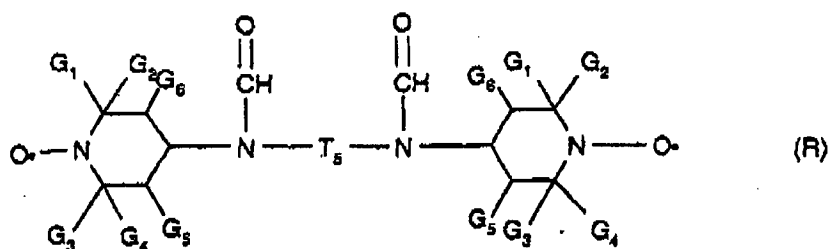
01.02.28



01.02.28



01.02.08



其中

G_1 、 G_2 、 G_3 和 G_4 独立地为1-4个碳原子的烷基，或者 G_1 和 G_2 共同及 G_3 和 G_4 共同，或 G_1 和 G_2 共同或 G_3 和 G_4 共同为五亚甲基；

G_5 和 G_6 独立地为氢或 C_1 - C_4 烷基；

如果 m 为1，则 R 为氢、未中断或被一个或多个氧原子中断的 C_1 - C_{18} 烷基、氨基乙基、苯甲酰基、缩水甘油基、含有2-18个碳原子的脂族羧酸、含有7-15个碳原子的脂环族羧酸、或含有3-5个碳原子的 α 、 β -不饱和羧酸或含有7-15个碳原子的芳族羧酸的一价基团，其中每个羧酸在脂族、脂环族或芳香部分可被1-3个基团- $COOZ_{12}$ 取代，其中 Z_{12} 为H、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{12} 烯基、 C_5 - C_7 环烷基、苯基或苄基；或

R 为氨基甲酸或含磷的酸的一价基团或一价甲硅烷基基团；

如果 m 为2，则 R 为 C_2 - C_{12} 亚烷基、 C_4 - C_{12} 亚烯基、亚二甲苯基、含有2-36个碳原子的脂族二羧酸、或含有8-14个碳原子的脂环族或



芳族二羧酸或含有 8-14 个碳原子的脂族、脂环族或芳族二氨基甲酸的二价基团，其中每个二羧酸在脂族、脂环族或芳香部分可被一个或两个 $-\text{COOZ}_{12}$ 基团取代；或

R 为含磷的酸的二价基团或二价甲硅烷基基团；

- 5 如果 m 为 3，则 R 为脂族、脂环族或芳族三羧酸、芳族三氨基甲酸或含磷的酸的三价基团，或为三价甲硅烷基基团，其中所述三羧酸在脂族、脂环族或芳香部分可被 $-\text{COOZ}_{12}$ 取代，

如果 m 为 4，则 R 为脂族、脂环族或芳族四羧酸的四价基团；

p 为 1, 2 或 3,

- 10 R_1 为 C_1-C_{12} 烷基、 C_5-C_7 环烷基、 C_7-C_8 芳烷基、 C_2-C_{18} 烷酰基、 C_3-C_8 烯酰基或苯甲酰基；

当 p 为 1 时，

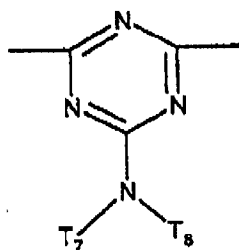
R_2 为未被取代或被氟基、羧基或脲基团取代的 C_1-C_{18} 烷基、 C_5-C_7 环烷基、 C_2-C_8 烯基、或为缩水甘油基、式 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ 或式 $-\text{CO}-\text{Z}-$

- 15 或 $-\text{CONH}-\text{Z}$ 的基团，其中 Z 为氢、甲基或苯基；或

当 p 为 2 时，

R_2 为 C_2-C_{12} 亚烷基、 C_6-C_{12} 亚芳基、亚二甲苯基、基团 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ ，其中 B 为 C_2-C_{10} 亚烷基、 C_6-C_{18} 亚芳基或 C_6-C_{12} 亚环烷基；或者，只要 R_1 不为烷酰基、烯酰基或苯甲酰基， R_2 还可以为脂族、脂环族或芳族二羧酸或二氨基甲酸的二价酰基基团，或可为基团 $-\text{CO}-$ ；或当 p 为 1 时 R_1 和 R_2 一起可为脂族或芳族 1, 2-或 1, 3-二羧酸的环酰基基团；或

- 20 R_2 为基团



- 25 其中 T_7 和 T_8 独立地为氢、1-18 个碳原子的烷基、或 T_7 和 T_8 共同为 4-6

01.02.28

个碳原子的亚烷基或 3-氧杂五亚甲基;

当 p 为 3 时,

R_2 为 2, 4, 6-三嗪基;

当 n 为 1 时,

5 R_3 为 C_2-C_8 亚烷基或羟基亚烷基或 C_4-C_{22} 酰氧亚烷基; 或

当 n 为 2 时,

R_3 为 $(-CH_2)_2C(CH_2-)_2$;

当 n 为 1 时,

10 R_4 为 氢、 C_1-C_{12} 烷基、 C_3-C_5 烯基、 C_7-C_9 芳烷基、 C_5-C_7 环烷基、 C_2-C_4 羟基烷基、 C_2-C_6 烷氧基烷基、 C_6-C_{10} 芳基、缩水甘油基、式 $-(CH_2)_m-COO-Q$ 或式 $-(CH_2)_m-O-CO-Q$ 的基团, 其中 m 为 1 或 2 而 Q 为 C_1-C_4 烷基或苯基; 或

当 n 为 2 时,

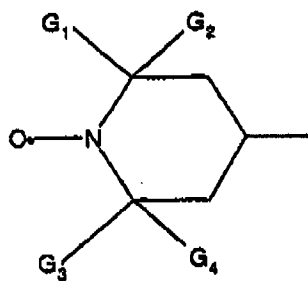
15 R_4 为 C_2-C_{12} 亚烷基、 C_6-C_{12} 亚芳基、基团 $-CH_2CH(OH)CH_2-O-D-O-CH_2CH(OH)CH_2-$, 其中 D 为 C_2-C_{10} 亚烷基、 C_6-C_{15} 亚芳基或 C_6-C_{12} 亚环烷基, 或基团 $-CH_2CH(OZ_1)CH_2-(OCH_2CH(OZ_1)CH_2)_2-$, 其中 Z_1 为 氢、 C_1-C_{18} 烷基、烯丙基、苄基、 C_2-C_{12} 烷酰基或苯甲酰基;

R_5 为 氢、 C_1-C_{12} 烷基、烯丙基、苄基、缩水甘油基或 C_2-C_6 烷氧基烷基;

20 Q_1 为 $-N(R_7)-$ 或 $-O-$;

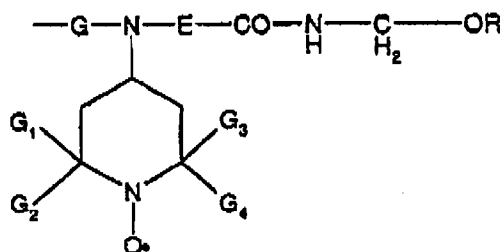
E 为 C_1-C_3 亚烷基、基团 $-CH_2CH(R_8)-O-$, 其中 R_8 为 氢、甲基或苯基, 基团 $-(CH_2)_3-NH-$ 或直接键;

R_7 为 C_1-C_{18} 烷基、 C_5-C_7 环烷基、 C_7-C_{18} 芳烷基、氰基乙基、 C_6-C_{10} 芳基、基团 $-CH_2CH(R_8)-OH$; 或下式的基团



01.00.28

或下式的基团



其中 G 为 C_2-C_6 亚烷基或 C_6-C_{12} 亚芳基并且 R 定义如上；或

5 R_7 为基团 $-E-CO-NH-CH_2-OR_6$ ；

R_6 为氢或 C_1-C_{18} 烷基；

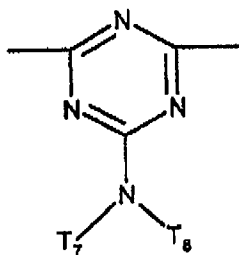
式 (F) 代表其中 T 为亚乙基或 1,2-亚丙基的低聚物的重复结构单元，或为衍生自与丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯共聚的 α -烯烃共聚物的重复结构单元；

10 k 为 2-100；

而 R_{10} 为氢、 C_1-C_{12} 烷基或 C_1-C_{12} 烷氧基；

T_2 具有与 R_4 相同的含义；

T_3 和 T_4 独立地为 2-12 个碳原子的亚烷基，或 T_4 为基团



15

T_5 为 C_2-C_{22} 亚烷基、 C_5-C_7 亚环烷基、 C_1-C_4 亚烷基二 (C_5-C_7 亚环烷基)、亚苯基或亚苯基二 (C_1-C_4 亚烷基)；

T_6 为 $-NH(CH_2)_a-N(CH_2)_b-N[(CH_2)_c-N]_dH$

其中 a, b 和 c 独立地为 2 或 3，而 d 为 0 或 1；

01.02.28

e 为 3 或 4;

E_1 和 E_2 是不同的, 各自为氧或亚氨基;

E_3 为氢、1-30 个碳原子的烷基、苯基、萘基, 所述苯基或所述萘基被氯或 1-4 个碳原子的烷基取代, 或 7-12 个碳原子的苯基烷基,

5 或被 1-4 个碳原子的烷基取代的所述苯基烷基;

E_4 为氢、1-30 个碳原子的烷基、苯基、萘基或 7-12 个碳原子的苯基烷基; 或

E_3 和 E_4 共同为 4-17 个碳原子的多亚甲基, 或被最多四个 1-4 个碳原子的烷基基团取代的所述多亚甲基; 并且

10 E_5 为脂族或芳族四价基团。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其中 G_1 、 G_2 、 G_3 和 G_4 为甲基而 G_5 和 G_6 为氢。

11. 根据权利要求 9 的方法, 其中所述化合物具有结构式 A, B, O 或 P, 其中

15 m 为 1,

R 为氢、未中断或被一个或多个氧原子中断的 C_1 - C_{18} 烷基、氰基乙基、苯甲酰基、缩水甘油基、含有 2-18 个碳原子的脂族羧酸、含有 7-15 个碳原子的脂环族羧酸、或含有 3-5 个碳原子的 α , β -不饱和羧酸或含有 7-15 个碳原子的芳族羧酸的一价基团;

20 p 为 1;

R_1 为 C_1 - C_{12} 烷基、 C_5 - C_7 环烷基、 C_7 - C_8 芳烷基、 C_2 - C_{18} 烷酰基、 C_3 - C_5 烯酰基或苯甲酰基;

R_2 为未被取代或被氰基、羰基或脲基团取代的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_7 环烷基、 C_2 - C_8 烯基、或为缩水甘油基、式- $CH_2CH(OH)-Z$ 或式- $CO-Z$ -
25 或- $CONH-Z$ 的基团, 其中 Z 为氢、甲基或苯基。

12. 根据权利要求 11 的方法, 其中

R 为氢、 C_1 - C_{18} 烷基、氰基乙基、苯甲酰基、缩水甘油基、脂族羧酸的一价基团;

R_1 为 C_1 - C_{12} 烷基、 C_7 - C_8 芳烷基、 C_2 - C_{18} 烷酰基、 C_3 - C_5 烯酰基或苯
30 甲酰基;

R_2 为 C_1 - C_{18} 烷基、缩水甘油基、式- $CH_2CH(OH)-Z$ 或式- $CO-Z$ -的基

01.02.28

团, 其中 Z 为氢、甲基或苯基。

13. 根据权利要求 6 的方法, 其中稳定的硝酰基自由基为式 (X) 的化合物,

n_1 为 1

5 R_{101} 为氰基;

R_{102} 和 R_{103} 彼此各自独立地为未取代的 C_1-C_{12} 烷基或苯基;

或 R_{102} 和 R_{103} 与连接的碳原子一起形成 C_5-C_7 环烷基基团;

R_{110} 为通过叔碳原子连接到氮原子上的 C_4-C_{12} 烷基、 C_9-C_{11} 苯基烷基或苯基; 或

10 R_{110} 和 R_{111} 共同形成未被取代或被 C_1-C_4 烷基取代的 C_2-C_6 亚烷基桥; 并且

R_{112} 为 C_1-C_4 烷基。

14. 根据权利要求 7 的方法, 其中稳定的硝酰基自由基为式 (XXa) 的化合物,

15 Y 为 O;

R_{201} 为叔 C_4-C_8 烷基;

R_{202} 和 R_{203} 为甲基、乙基或者与碳原子一起形成 C_5-C_6 环烷基环;

R_{204} 为 C_1-C_{18} 烷氧基、苄氧基或 $NR_{223}R_{224}$, 其中 R_{223} 和 R_{224} 彼此独立地为氢或 C_1-C_8 烷基;

20 或具有式 (XXb) 者, 其中 Q_1 为 O;

R_{205} , R_{206} , R_{207} 和 R_{208} 彼此独立地为甲基或乙基; 或

R_{205} 及 R_{206} 和/或 R_{207} 及 R_{208} 与碳原子一起形成 C_5-C_6 环烷基环;

R_{209} 和 R_{210} 彼此独立地为甲酰基、 C_2-C_8 烷基羰基、苯甲酰基、 C_1-C_8 烷基、苄基或苯基;

25 或具有式 (XXc) 者, 其中 Y_1 为 O;

R_{205} 、 R_{206} 、 R_{207} 和 R_{208} 彼此独立地为甲基或乙基; 或

R_{205} 及 R_{206} 和/或 R_{207} 及 R_{208} 与碳原子一起形成 C_5-C_6 环烷基环;

R_{211} 为甲酰基、 C_2-C_{18} 烷基羰基、苯甲酰基、 C_1-C_{18} 烷基、苄基或苯基并且

30 R_{212} 为 OH、 C_1-C_{18} 烷氧基、苄氧基、 $NR_{223}R_{224}$, 其中 R_{223} 和 R_{224} 彼此独立地为氢或 C_1-C_{18} 烷基。



15. 根据权利要求 1 的方法，其中其上要被接枝的聚合物包含选自聚二烯、苯乙烯的共聚、嵌段、无规及递变聚合物、与二烯烃的三元共聚物和与二烯烃的共聚物的不饱和部分。

5 16. 根据权利要求 1 的方法，其中烯属不饱和单体或低聚物选自苯乙烯、取代的苯乙烯、共轭二烯、马来酸酐、丙烯醛、乙酸乙烯酯、(烷基)丙烯酸酐、(烷基)丙烯酸盐、(烷基)丙烯酸酯或(烷基)丙烯酰胺。

17. 根据权利要求 1 的方法，其中烯属不饱和单体为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯或式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$ 的化合物，其中
10 R_a 为氢或 C_1-C_4 烷基， R_b 为 NH_2 、 OCH_3 、缩水甘油基、未取代的 C_1-C_{18} 烷氧基或羟基取代的 C_1-C_{18} 烷氧基、未取代的 C_1-C_{18} 烷基氨基、二(C_1-C_{18} 烷基)氨基、羟基取代的 C_1-C_{18} 烷基氨基或羟基取代的二(C_1-C_{18} 烷基)氨基；

Me 为一价金属原子，

15 Z 为氧或硫。

18. 根据权利要求 17 的方法，其中 R_a 为氢或甲基， R_b 为 NH_2 、缩水甘油基、未取代或羟基取代的 C_1-C_4 烷氧基、未取代的 C_1-C_4 烷基氨基、二(C_1-C_4 烷基)氨基、羟基取代的 C_1-C_4 烷基氨基或羟基取代的二(C_1-C_4 烷基)氨基；并且

20 Z 为氧。

19. 根据权利要求 18 的方法，其中烯属不饱和单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)
25 (甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、丙烯腈、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。

20. 根据权利要求 1 的方法，其中第一步 A) 中的温度为 150-300 $^{\circ}\text{C}$ 。

21. 根据权利要求 1 的方法，其中第二步 B) 中的温度为 70-280
30 $^{\circ}\text{C}$ 。

22. 根据权利要求 1 的方法，其中以聚合物重量为基准稳定的硝

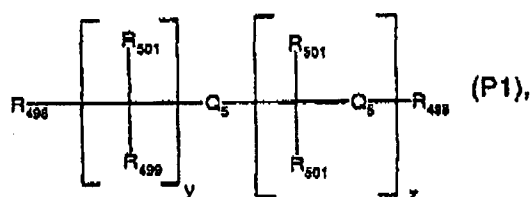
010228

酰基自由基以 0.1-30% 的量存在。

23. 根据权利要求 1 的方法，其中步骤 A) 的反应产物与步骤 B) 中所加的烯属不饱和单体或低聚物的比例为 1:1000-10:1。

24. 可根据权利要求 1 或权利要求 2 的步骤 A) 获得的聚合的自由
5 基引发剂。

25. 式 (P1) 的聚合的自由基引发剂



其中

10 R_{498} 为氢、取代或未取代的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基或含有至少一个氮或氧原子的 C_3 - C_{12} 环烷基或可被 NO_2 、卤素、氨基、羟基、氰基、羧基取代的含有至少一个氮或氧原子的 C_3 - C_{12} 环烷基； C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 烷硫基、 C_1 - C_4 烷基氨基或二 (C_1 - C_4 烷基) 氨基、 $\text{O}(\text{C}_1$ - C_{18} 烷基)、 $\text{O}(\text{C}_2$ - C_{18} 烯基)、 C_7 - C_{11} 苯基烷基、 O -苯基、 OC_7 - C_9 苯基烷基或卤素或未被取代或被 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 烷硫基、卤素、氨基、羟基、羧基、 C_1 - C_4 烷基氨基或二 (C_1 - C_4 烷基) 氨基取代的苯基和萘基；

R_{499} 为稳定的硝酰基自由基，连接在氧原子上；

20 R_{500} 为取代或未取代的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_3 - C_{20} 环烷基、苯基、 C_7 - C_{11} 苯基烷基；

R_{501} 为氢、取代或未取代的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、苯基、 $\text{O}(\text{C}_1$ - C_{18} 烷基)、 $\text{O}(\text{C}_2$ - C_{18} 烯基)、 C_7 - C_{11} 苯基烷基、 O -苯基、 $\text{O}-\text{C}_7$ - C_9 苯基烷基或卤素、 CN 、 COOR_{500} 、 $\text{CONR}_{500}\text{R}_{500}$ ；

25 Q_5 为 $\text{CR}_{502}\text{R}_{503}$ ， $\text{CH}=\text{CH}_2$ ， $(\text{CR}_{502}\text{R}_{503})_n$ ， $\text{CR}_{504}=\text{CR}_{505}-\text{CR}_{506}\text{R}_{507}$ ， $(\text{CR}_{504}=\text{CR}_{505}-\text{CR}_{506}\text{R}_{507})_n$ ， $\text{C}\equiv\text{CR}_{508}\text{R}_{509}$ ， $(\text{C}\equiv\text{CR}_{508}\text{R}_{509})_n$ ， O ， $\text{C}=\text{O}$ ， NR_{510} ， $\text{NR}_{511}-\text{C}=\text{O}$ ， $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}$ ， SO_2 ， S ， $\text{SiR}_{512}\text{R}_{513}$ ， $\text{O}-\text{SiR}_{512}\text{R}_{513}-\text{O}$ ；

R_{502} ， R_{503} ， R_{504} ， R_{505} ， R_{506} ， R_{507} ， R_{508} ， R_{509} ， R_{510} ， R_{511} ， R_{512} 和 R_{513}

010000

彼此独立地为氢、取代或未取代的 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{18} 烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_3-C_7 环烷基、苯基、 $O(C_1-C_{18}$ 烷基)、 $O(C_2-C_{18}$ 烯基)、 C_7-C_{11} 苯基烷基、 O -苯基、 $O-C_7-C_9$ 苯基烷基或卤素；

n 为 1-10 的数；

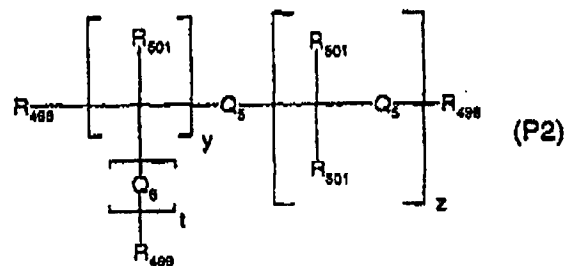
5 y 为 1-25000 的数；并且

z 为 0-25000 的数。

26. 可根据权利要求 1 或权利要求 2 的方法的步骤 A) 和 B) 获得的聚合物。

27. 式 (P2) 的聚合物，其中定义如权利要求 25 所给出者，

10



Q_6 为从权利要求 15-18 所给出单体制备的均聚、共聚或递变聚合物；并且 t 为 0-25000 的数。

28. 一种组合物，其包括

15 a) 根据权利要求 1 或权利要求 2 的步骤 A) 制备的聚合的自由基引发剂和

b) 烯属不饱和单体或低聚物。

29. 稳定的硝酰基自由基在根据权利要求 1 或权利要求 2 的接枝聚合物的制备方面的应用。

20 30. 根据权利要求 1 或权利要求 2 步骤 A) 的接枝聚合物作为自由基聚合的大分子引发剂的应用。

31. 根据权利要求 1 或权利要求 2 方法获得的聚合物作为粘合剂或作为聚合物共混物增容剂或作为聚合物增韧剂的应用。



说明书

烯属不饱和单体在聚合物上的接枝方法

本发明涉及制备接枝聚合物的方法，其中在第一步 A) 中将稳定的
5 硝酰基自由基接枝到聚合物上，该步包括将聚合物及含有稳定 $\text{NO}\cdot$ 自
由基的化合物加热到聚合物的熔点之上，在该温度混合并使组分反
应；和在第二步 B) 中将步骤 A) 的接枝聚合物在烯属不饱和单体或低
聚物存在下加热到硝酰基-聚合物键发生断裂的温度。本发明另外的
10 目的为由该方法制备的接枝聚合物、聚合的自由基引发剂的应用以及
稳定 NO 自由基在接枝聚合物方面的应用。

一直在进行针对提高活性的对现存聚合物的化学改性以便获得
功能性和/或工程化新材料。对现存聚合物的化学改性之所以重要是
因为至少两个原因：1. 它们是在不必探索新单体的前体下能够获得
新聚合物的便宜且快速的方法；2. 它们可能是合成具有预期新特性
15 聚合物的唯一方法。

一个重要的化学改性方法是反应性单体的自由基接枝，这包括聚
合物与含乙烯基基团单体或能在聚合物骨架上形成接枝的单体混合
物反应。如果接枝很长，改性聚合物变成真正的接枝共聚物，则其性
能将与原始聚合物基体的性能非常不同。当接枝很短，例如少于 5 个
20 单元时，改性聚合物基体的多数物理和/或机械性能将被保持。性能
另外受接枝单体结构的影响。例如将极性单体接枝到非极性聚合物如
聚乙烯上得到决定性的改进性能如对其余基底的粘附性、与极性表面
的相容性，甚至是在短链长度时。

自由基接枝的优点可通过使用间歇混合机或螺杆挤塑机作为化
25 学反应器而进一步获得，它们允许自由基接枝反应在无溶剂时发生。
这例如由 G. H. Hu 等人在“聚合物的反应性改性剂”，第 1 版，Blackie
Academic & Professional an Imprint of Chapman & Hall，伦敦
1997，第 1 章，1-97 页中所述。

这些自由基接枝反应通常是在自由基源如过氧化物和反应性单
30 体，例如丙烯酸的存在下进行的。但是使用诸如过氧化物自由基源可
引起不希望的性能并在加工(凝胶形成、交联、分子量降低)或使用期



间造成困难。一般长效稳定性会降低并且/或者聚合物不再能在室外应用或高温应用中使用。

EP-A-621 878 公开了一种自由基聚合方法，该方法控制聚合物链的增长以产生短链或低聚均聚物及共聚物，包括嵌段和接枝共聚物。

- 5 该方法使用了稳定的自由基如具有式(部分) $R'R''N-O\bullet$ 者和自由基引发剂。

现已令人惊讶地发现使用这种 $R'R''N-O\bullet$ 化合物通过将基团 $R'R''N-O$ 接枝到聚合物上可以产生聚合自由基引发剂并且可以使用这种大分子引发剂进一步进行烯属不饱和单体的接枝反应。

- 10 本发明的聚合方法和树脂产品可用于许多应用领域，包括各种特殊应用，如制备可用作聚合物共混物相容剂、涂料体系增粘剂或分散剂的接枝嵌段共聚物。

本发明的一个目的为制备接枝聚合物的方法，其中在第一步

- 15 A) 将稳定的硝酰基自由基接枝到聚合物上，该步包括将聚合物及稳定的硝酰基自由基($NO\bullet$)加热；并且在第二步

B) 将步骤 A) 的接枝聚合物在烯属不饱和单体或低聚物存在下加热到硝酰基-聚合物键发生断裂的温度并且在聚合物自由基处引发烯属不饱和单体或低聚物的聚合；保持该温度进行进一步聚合并随后将混合物冷却至 60°C 以下。

- 20 也可在步骤 A) 后进一步进行步骤 B) 反应前将反应混合物冷却到 60°C 以下。

任选另外存在自由基源。

优选自由基源为双偶氮化合物、过氧化物或氢过氧化物。

- 25 特别优选的自由基源为 2, 2'-偶氮二异丁腈、2, 2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、2, 2'-偶氮二(2, 4-二甲基戊腈)、2, 2'-偶氮二(4-甲氧基-2, 4-二甲基戊腈)、1, 1'-偶氮二(1-环己烷甲腈)、2, 2'-偶氮二(异丁酰胺)二水合物、2-苯基偶氮-2, 4-二甲基 4-甲氧基戊腈、2, 2'-偶氮二异丁酸二甲酯、2-(氨基甲酰基偶氮)异丁腈、2, 2'-偶氮二(2, 4, 4-三甲基戊烷)、2, 2'-偶氮二(2-甲基丙烷)、2, 2'-偶氮二(N, N'-二亚甲基异丁腈)，游离碱或盐酸化物、2, 2'-偶氮二(2-咪基丙烷)，游离碱或盐酸化物、2, 2'-偶氮二{2-甲基-N-[1, 1-二(羟甲基)乙基]丙酰胺}
- 30



或 2, 2'-偶氮二{2-甲基-N-[1, 1-二(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺};

- 乙酰基环己烷磺酰基过氧化物、过氧化二碳酸二异丙酯、过新癸酸叔戊酯、过新癸酸叔丁酯、过新戊酸叔丁酯、过新戊酸叔戊酯、过氧化二(2, 4-二氯苯甲酰基)、过氧化二异壬酰基、过氧化二癸酰基、
5 过氧化二辛酰基、过氧化二月桂酰基、过氧化二(2-甲基苯甲酰基)、过氧化二琥珀酸、过氧化二乙酰基、过氧化二苯甲酰、过 2-乙基己酸叔丁酯、二(4-氯苯甲酰基)-过氧化物、过异丁酸叔丁酯、过马来酸叔丁酯、1, 1-二(叔丁基过氧)3, 5, 5-三甲基环己烷、1, 1-二(叔丁基过氧)环己烷、叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、过异壬酸叔丁酯、2, 5-
10 二甲基己烷 2, 5-二苯甲酸酯、过乙酸叔丁酯、过苯甲酸叔戊酯、过苯甲酸叔丁酯、2, 2-二(叔丁基过氧)丁烷、2, 2-二(叔丁基过氧)丙烷、过氧化二异丙苯、2, 5-二甲基己烷-2, 5-二叔丁基过氧化物、3-叔丁基过氧 3-苯基-2-苯并[c]呋喃酮、过氧化二叔戊基、 α, α' -二(叔丁基过氧异丙基)苯、3, 5-二(叔丁基过氧)3, 5-二甲基 1, 2-二氧戊环、
15 过氧化二叔丁基、2, 5-二甲基己烷-2, 5-二叔丁基过氧化物、3, 3, 6, 6, 9, 9-六甲基 1, 2, 4, 5-四氧杂环壬烷、萘烷过氧化氢、氢过氧化蒎烷、二异丙苯单- α -过氧化氢、氢过氧化枯烯或叔丁基过氧化氢。

过氧化物是最优选的。

- 20 以下所述为适宜的聚合物实例。

1. 单烯烃和二烯烃的聚合物，例如聚丙烯、聚异丁烯、聚-1-丁烯、聚-4-甲基-1-戊烯、聚异戊二烯或聚丁二烯，以及环烯烃的聚合物，例如环戊烯或降冰片烯，聚乙烯(任选可被交联)，例如高密度聚乙烯(HDPE)、高密度和高分子量聚乙烯(HDPE-HMW)、高密度和超高分
25 子量聚乙烯(HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)、(VLDPE)和(ULDPE)。

聚烯烃，即上段中所列举的单烯烃的聚合物，优选聚乙烯和聚丙烯可由不同的且特别是下列方法制备：

- a) 自由基聚合(通常在高压高温下)
30 b) 使用通常包含一种或一种以上周期表 IVb, Vb, VIb 或 VIII 族金属的催化剂的催化聚合。这些金属通常带有一个或一个以上配位



体，一般为氧化物、卤化物、醇化物、酯、醚、胺、烷基、烯基和/或可 p-或 s-位配位的芳基。这些金属配合物可以为游离形式或固定在基底上，一般固定在活化的氯化镁、氯化钛(III)、氧化铝或氧化硅上。这些催化剂在聚合介质中可以是可溶或不溶的，催化剂本身可用于聚合反应或者可使用另外的活化剂，一般为金属烷基化物、金属氢化物、金属烷基卤化物、金属烷基氧化物或金属烷基噁烷(metal alkyloxane)，所述金属为周期表 Ia, IIa 和/或 IIIa 族元素。活化剂可用其它的酯、醚、胺或甲硅烷基醚基团方便地改性。这些催化剂体系通常称作菲利普(Phillips)、美孚印第安纳(Standard Oil
5 Indiana)、齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)、TNZ (杜邦)、茂金属或单点催化剂(SSC)。

2. 在 1) 中所述聚合物的混合物，例如聚丙烯和聚异丁烯、聚丙烯和聚乙烯的混合物(例如 PP/HDPE, PP/LDPE)及不同类型聚乙烯的混合物(例如 LDPE/HDPE)。

15 3. 单烯烃和二烯烃彼此或与其它乙烯基单体的共聚物，例如乙烯/丙烯共聚物、线型低密度聚乙烯(LLDPE)及其与低密度聚乙烯(LDPE)的混合物、丙烯/1-丁烯共聚物、丙烯/异丁烯共聚物、乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物、乙烯/甲基戊烯共聚物、乙烯/庚烯共聚物、乙烯/辛烯共聚物、丙烯/丁二烯共聚物、异丁烯/异戊二烯
20 共聚物、乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物及其与一氧化碳的共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物及其盐(离聚物)以及乙烯与丙烯和二烯如己二烯、二环戊二烯或亚乙基-降冰片烯的三聚物；以及这些共聚物彼此及与以上 1) 中所述聚合物的混合物，例如聚丙烯/乙烯-丙烯共聚物、LDPE/乙烯-乙酸
25 乙烯酯共聚物(EVA)、LDPE/乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)、LLDPE/EVA、LLDPE/EAA 及交替或无规聚烯烃/一氧化碳共聚物及其与其它聚合物如聚酰胺的混合物。

4. 烃树脂(例如 C_5-C_9)，包括其氢化改性物(例如增粘剂)及聚烯烃和淀粉的混合物。

30 5. 聚苯乙烯、聚(对甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)。

6. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯与二烯或丙烯酸衍生物的共聚物，例



如苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸烷基酯、苯乙烯/丁二烯/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/马来酸酐、苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯；高冲击强度苯乙烯共聚物和另一种聚合物例如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三聚物的混合物；以及苯乙烯的嵌段共聚物如苯乙烯/丁二烯/苯乙烯、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯或苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯。

7. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物，例如苯乙烯接枝到聚丁二烯上、苯乙烯接枝到聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物上；苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈)接枝到聚丁二烯上；苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯接枝到聚丁二烯上；苯乙烯和马来酸酐接枝到聚丁二烯上；苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺接枝到聚丁二烯上；苯乙烯和马来酰亚胺接枝到聚丁二烯上；苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯接枝到聚丁二烯上；苯乙烯和丙烯腈接枝到乙烯/丙烯/二烯三元共聚物上；苯乙烯和丙烯腈接枝到聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上、苯乙烯和丙烯腈接枝到丙烯酸酯/丁二烯共聚物、及其与6)中所列共聚物的混合物，例如已知的ABS, MBS, ASA或AES聚合物的共聚物混合物上。

8. 含卤聚合物如聚氯丁二烯、氯化橡胶、异丁烯-异戊二烯的氯化或溴化共聚物(卤丁橡胶)、氯化或磺基氯化聚乙烯、乙烯和氯化乙烯的共聚物、环氧氯丙烷均聚物和共聚物，特别是含卤乙烯基化合物的聚合物，例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氯乙烯、及其共聚物如氯乙烯/偏二氯乙烯、氯乙烯/乙酸乙烯酯或偏二氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

9. 衍生自 α, β -不饱和酸及其衍生物的聚合物如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯；用丙烯酸丁酯进行冲击改性的聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈。

10. 9)中所述单体彼此或与其它不饱和单体的共聚物，例如丙烯腈/丁二烯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷基酯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷基酯或丙烯腈/卤乙烯共聚物或丙烯腈/甲基丙烯酸烷基酯/丁二烯三元共聚物。



11. 衍生自不饱和醇和胺或其酰基衍生物或缩醛的聚合物, 例如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚马来酸乙烯酯、聚乙烯基丁缩醛、聚邻苯二甲酸烯丙基酯或聚烯丙基三聚氰胺; 及其与以上 1) 中所述烯烃的共聚物。
- 5 12. 环醚的均聚物和共聚物如聚亚烷基二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或其与双缩水甘油醚的共聚物。
13. 聚缩醛如聚甲醛和包含环氧乙烷作为共聚单体的那些聚甲醛; 用聚氨酯、丙烯酸酯或 MBS 改性的聚缩醛。
14. 聚苯醚和聚苯硫醚、及聚苯醚与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混
10 合物。
15. 一方面衍生自羟基封端的聚醚、聚酯或聚丁二烯而另一方面衍生自脂族或芳族多异氰酸酯的聚氨酯、及其前体。
16. 衍生自二胺及二羧酸和/或氨基酸或相应内酰胺的聚酰胺和共聚酰胺, 例如聚酰胺 4、聚酰胺 6、聚酰胺 6/6, 6/10, 6/9, 6/12,
15 4/6, 12/12、聚酰胺 11、聚酰胺 12、始于间二甲苯二胺和己二酸的芳族聚酰胺; 由六亚甲基二胺和间苯二甲酸或/和对苯二甲酸在存在或不存在作为改性剂的弹性体情况下制备的聚酰胺, 例如聚-2, 4, 4-三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺或聚间亚苯基间苯二甲酰胺; 及上述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或化学键合或接枝弹性体的嵌段
20 共聚物; 或与聚醚, 例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亚甲基二醇的嵌段共聚物; 以及用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺; 及在加工时缩合的聚酰胺 (RIM 聚酰胺体系)。
17. 聚脲、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚乙内酰胺和聚苯并咪唑。
- 25 18. 衍生自二羧酸及二醇和/或羟基羧酸或相应内酯的聚酯, 例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚-1, 4-二羟甲基环己烷对苯二甲酸酯和聚羟基苯甲酸酯, 及衍生自羟基封端的聚醚的嵌段共聚醚酯; 以及用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。
19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。
- 30 20. 聚砒、聚醚砒和聚醚酮。
21. 上述聚合物的共混物 (聚共混物), 例如 PP/EPDM, 聚酰胺

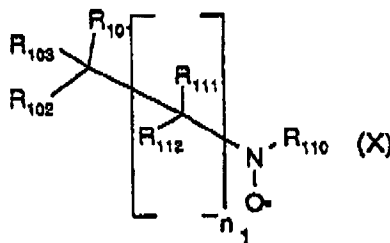
01.03.29

/EPDM 或 ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/丙烯酸酯, POM/PUR, PC/PUR, POM/丙烯酸酯, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 和共聚物, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC.

- 5 优选聚合物为聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、苯乙烯嵌段共聚物、聚丁二烯或聚异戊二烯、EPDM (乙烯-丙烯二烯单体) 或 EPR (乙丙橡胶)。

更优选聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、SBS 和 EPDM (乙烯-丙烯-二烯单体)。

- 10 一个优选的硝酰基自由基为式 (X) 所代表者:



其中 n_1 为 0 或 1

- 15 R_{101} , R_{102} , R_{103} 彼此各自独立地为氢、卤素、 NO_2 、氧基、 $-\text{CONR}_{105}\text{R}_{106}$, $-(\text{R}_{109})\text{COOR}_{104}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{R}_{107}$, $-\text{OR}_{108}$, $-\text{SR}_{108}$, $-\text{NHR}_{108}$, $-\text{N}(\text{R}_{108})_2$, 氨基甲酰基, 二(C_1-C_{18} 烷基)氨基甲酰基, $-\text{C}(=\text{NR}_{105})(\text{NHR}_{106})$;

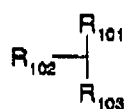
未取代 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{18} 烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_7-C_9 苯基烷基、 C_3-C_{12} 环烷基或含有至少一个氮或氧原子的 C_3-C_{12} 环烷基; 或

- 20 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{18} 烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_7-C_9 苯基烷基、 C_3-C_{12} 环烷基或含有至少一个氮或氧原子的 C_3-C_{12} 环烷基, 它们可被 NO_2 、卤素、氧基、羟基、氧基、羧基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷基硫基、 C_1-C_4 烷基氨基或二(C_1-C_4 烷基)氨基取代; 或

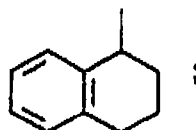
- 25 苯基, 其是未被取代或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷基硫基、卤素、氧基、羟基、羧基、 C_1-C_4 烷基氨基或二(C_1-C_4 烷基)氨基取代; 或 R_{102} 和 R_{103} 与连接的碳原子一起形成 C_3-C_{12} 环烷基基团、(C_4-C_{12}



环烷酮)基((cycloalkanon)-yl)基团或含有至少一个 O 原子和/或 NR₁₀₈基团的 C₃-C₁₂环烷基基团; 或者如果 n₁ 为 1



为基团



- 5 R₁₀₄ 为氢、C₁-C₁₈ 烷基、苯基、碱金属阳离子或四烷基铵阳离子;
R₁₀₅ 和 R₁₀₆ 为氢、C₁-C₁₈ 烷基、被至少一个羟基基团取代或被连在一起形成 C₂-C₁₂ 亚烷基桥或被至少一个 O 或/和 NR₁₀₈ 原子中断的 C₂-C₁₂ 亚烷基桥的 C₂-C₁₈ 烷基;
R₁₀₇ 为氢、C₁-C₁₈ 烷基或苯基;
- 10 R₁₀₈ 为氢、C₁-C₁₈ 烷基或被至少一个羟基基团取代的 C₂-C₁₈ 烷基;
R₁₀₉ 为 C₁-C₁₂ 亚烷基或直接键;
R₁₁₀ 为通过叔碳原子连接到氮原子上的 C₄-C₁₈ 烷基、C₉-C₁₁ 苯基烷基、C₃-C₁₂ 环烷基或含有至少一个氮或氧原子的 C₃-C₁₂ 环烷基; 或
通过叔碳原子连接到氮原子上的 C₄-C₁₈ 烷基、C₉-C₁₁ 苯基烷基、
- 15 C₃-C₁₂ 环烷基或含有至少一个氮或氧原子的 C₃-C₁₂ 环烷基, 它们可被 NO₂、卤素、氨基、羟基、氧基、羧基、C₁-C₄ 烷氧基、C₁-C₄ 烷基硫基、C₁-C₄ 烷基氨基或二 (C₁-C₄ 烷基) 氨基取代; 或
苯基、萘基, 其是未被取代或被 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、C₁-C₄ 烷基硫基、卤素、氧基、羟基、羧基、C₁-C₄ 烷基氨基或二 (C₁-C₄ 烷基) 氨基取代;
- 20 如果 n₁ 为 1
R₁₁₁ 为 C₁-C₁₈ 烷基、C₇-C₉ 苯基烷基、C₃-C₁₂ 环烷基或含有至少一个氮或氧原子的 C₃-C₁₂ 环烷基; 或
C₁-C₁₈ 烷基、C₇-C₉ 苯基烷基、C₃-C₁₂ 环烷基或含有至少一个氮或氧原子的 C₃-C₁₂ 环烷基, 它们可被 NO₂、卤素、氨基、羟基、氧基、羧基、C₁-C₄ 烷氧基、C₁-C₄ 烷基硫基、C₁-C₄ 烷基氨基或二 (C₁-C₄ 烷基) 氨基取代; 或
苯基、萘基, 其是未被取代或被 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基、C₁-C₄



烷硫基、卤素、氨基、羟基、羧基、 C_1 - C_4 烷基氨基或二(C_1 - C_4 烷基)氨基取代; 或

多环脂环族环体系或含有至少一个二或三价氮原子的多环脂环族环体系; 或

- 5 R_{110} 和 R_{111} 一起形成 C_2 - C_{12} 亚烷基桥、 C_3 - C_{12} alkylene-on 桥或被至少一个 O 或 N 原子中断的 C_2 - C_{12} 亚烷基桥, 这些桥是未被取代的或被 C_1 - C_{18} 烷基、羟基(C_1 - C_4)烷基、苯基、 C_7 - C_9 苯基烷基、 NO_2 、卤素、氨基、羟基、氨基、羧基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 烷硫基、 C_1 - C_4 烷基氨基或二(C_1 - C_4 烷基)氨基取代,

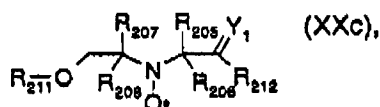
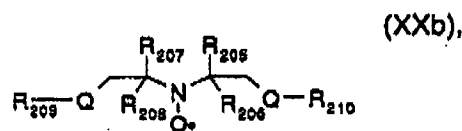
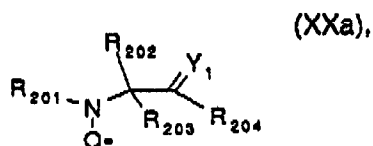
- 10 R_{112} 为氢、 $-(R_{109})COOR_{104}$, 氨基, $-OR_{108}$, $-SR_{108}$, $-NHR_{108}$, $-N(R_{108})_2$, $-NH-C(O)-R_{108}$, 未取代的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_7 - C_9 苯基烷基、 C_3 - C_{12} 环烷基或含有至少一个氮或氧原子的 C_3 - C_{12} 环烷基; 或

- 15 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_7 - C_9 苯基烷基、 C_3 - C_{12} 环烷基或含有至少一个氮或氧原子的 C_3 - C_{12} 环烷基, 它们可被 NO_2 、卤素、氨基、羟基、氨基、羧基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 烷硫基、 C_1 - C_4 烷基氨基或二(C_1 - C_4 烷基)氨基取代; 或

- 20 苯基、萘基, 其是未被取代或被 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 烷硫基、卤素、氨基、羟基、羧基、 C_1 - C_4 烷基氨基、二(C_1 - C_4 烷基)氨基取代; 或

R_{111} 和 R_{112} 与连接的碳原子一起形成 C_3 - C_{12} 环烷基基团。

另一个优选的硝酰基自由基为式 XXa, XXb 或 XXc 所代表者:



25 其中



Y_1 为 O 或 CH_2 ;

Q 为 O 或 NR_{220} , 其中 R_{220} 为氢或 C_1-C_{18} 烷基;

R_{201} 为叔 C_4-C_{18} 烷基或苯基, 它们是未被取代的或被卤素、OH、 $COOR_{221}$ 或 $C(O)-R_{222}$ 取代, 其中 R_{221} 为氢、碱金属原子或 C_1-C_{18} 烷基而
5 R_{222} 为 C_1-C_{18} 烷基; 或

R_{201} 为 C_5-C_{12} 环烷基、被至少一个 O 或 N 原子中断的 C_5-C_{12} 环烷基、多环烷基基团或被至少一个 O 或 N 原子中断的多环烷基基团;

R_{202} 和 R_{203} 独立地为 C_1-C_{18} 烷基、苄基、 C_5-C_{12} 环烷基或苯基, 它们是未被取代的或被卤素、OH、 $COOR_{221}$ 或 $C(O)-R_{222}$ 取代或者与碳原子
10 一起形成 C_5-C_{12} 环烷基环;

如果 Y_1 为 O,

R_{204} 和 R_{212} 为 OH、O(碱金属) C_1-C_{18} 烷氧基、苄氧基、 $NR_{223}R_{224}$, 其中 R_{223} 和 R_{224} 彼此独立地为氢、 C_1-C_{18} 烷基或苯基, 它们是未被取代的或被卤素、OH、 $COOR_{221}$ 或 $C(O)-R_{222}$ 取代;

15 如果 Y_1 为 CH_2 ,

R_{204} 为 OH、 C_1-C_{18} 烷氧基、苄氧基、 $O-C(O)-(C_1-C_{18})$ 烷基或 $NR_{223}R_{224}$;

R_{212} 为基团 $C(O)R_{225}$, 其中 R_{225} 为 OH、 C_1-C_{18} 烷氧基、苄氧基、 $NR_{223}R_{224}$, 其中 R_{223} 和 R_{224} 彼此独立地为氢、 C_1-C_{18} 烷基或苯基, 它们是
20 未被取代的或被卤素、OH、 $COOR_{221}$ 或 $C(O)-R_{222}$ 取代;

R_{205} , R_{206} , R_{207} 和 R_{208} 彼此独立地为 C_1-C_{18} 烷基、 C_5-C_{12} 环烷基或苯基; 或

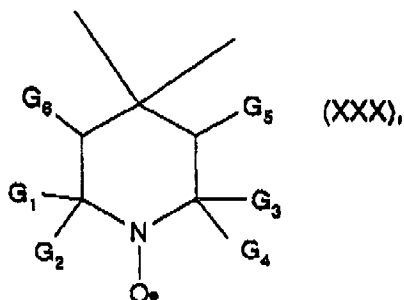
R_{206} 及 R_{206} 和/或 R_{207} 及 R_{208} 与碳原子一起形成 C_5-C_{12} 环烷基环;

R_{209} 和 R_{210} 彼此独立地为氢、甲酰基、 C_2-C_{18} 烷基羰基、苯甲酰基、
25 C_1-C_{18} 烷基、 C_5-C_{12} 环烷基、被至少一个 O 或 N 原子中断的 C_5-C_{12} 环烷基、未被取代或被卤素、OH、 $COOR_{221}$ 或 $C(O)-R_{222}$ 取代的苄基或苯基;

R_{211} 为甲酰基、 C_2-C_{18} 烷基羰基、苯甲酰基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_5-C_{12} 环烷基、被至少一个 O 或 N 原子中断的 C_5-C_{12} 环烷基、未被取代或被卤素、OH、 $COOR_{221}$ 或 $C(O)-R_{222}$ 取代的苄基或苯基。

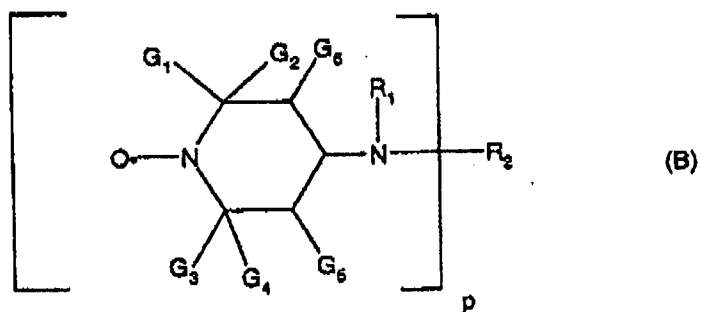
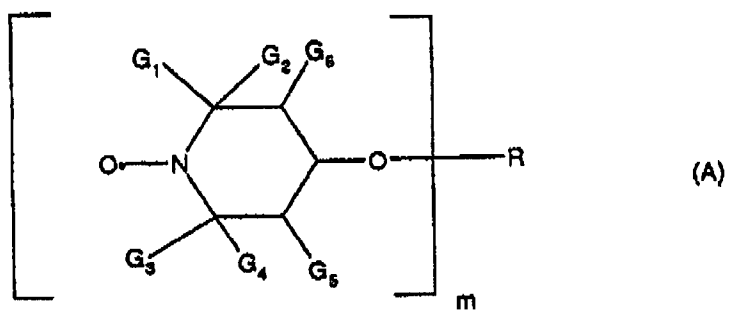
30 又一个优选的硝酰基自由基包含式(XXX)的结构单元:

01.02.28

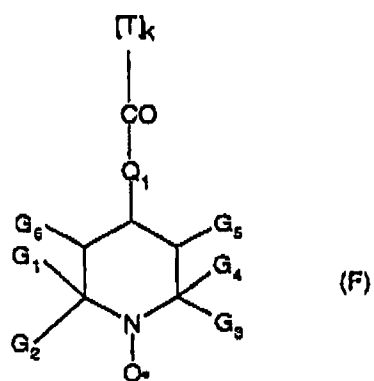
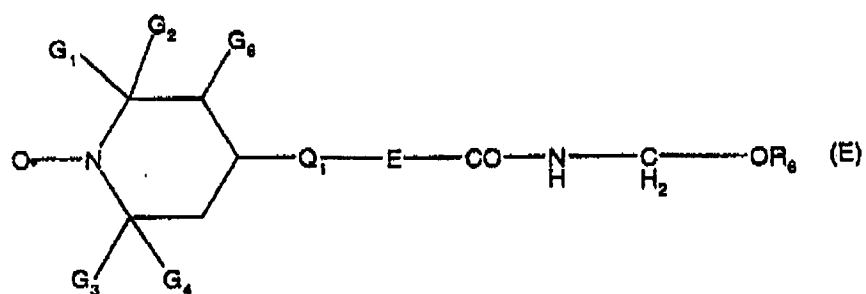
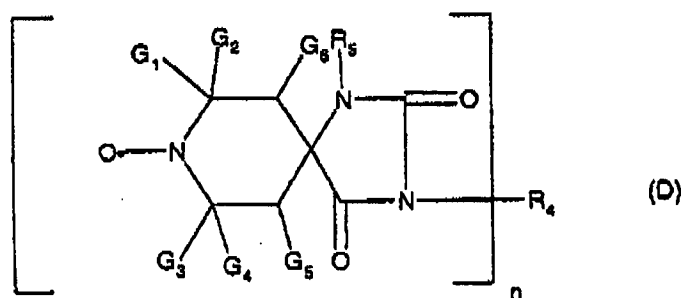
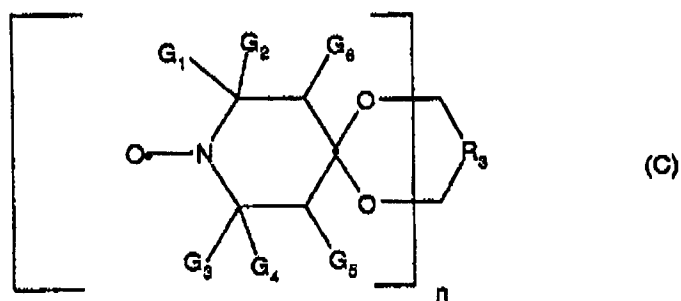


其中 G_1 、 G_2 、 G_3 、 G_4 独立地为 C_1 - C_6 烷基或 G_1 和 G_2 或 G_3 和 G_4 或 G_1 和 G_2 及 G_3 和 G_4 一起形成 C_5 - C_{12} 环烷基基团；

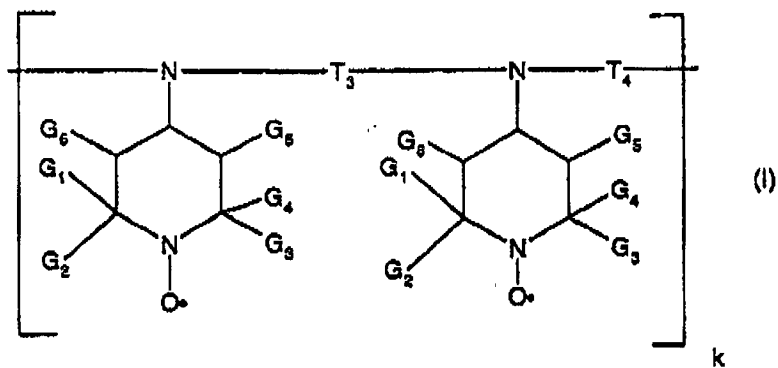
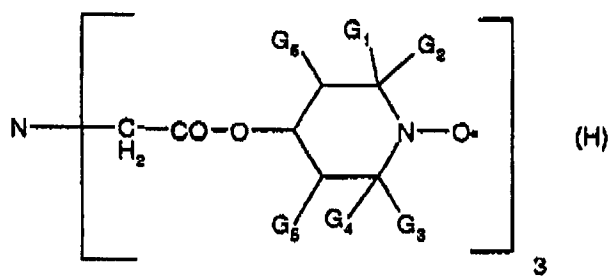
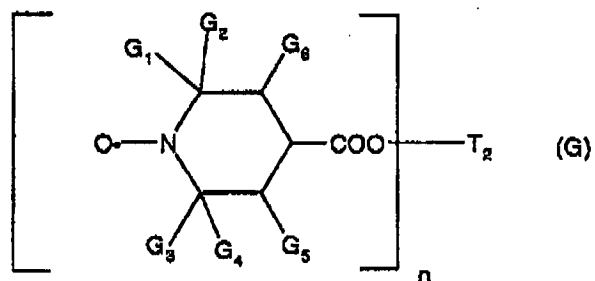
- 5 G_5 、 G_6 独立地为 H、 C_1 - C_{18} 烷基、苯基、萘基或基团 $COOC_1$ - C_{18} 烷基。
更优选的是其中式 (XXX) 的结构单元为式 A-S 任意一个的硝酰基
自由基：



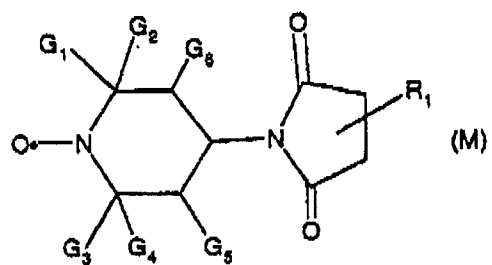
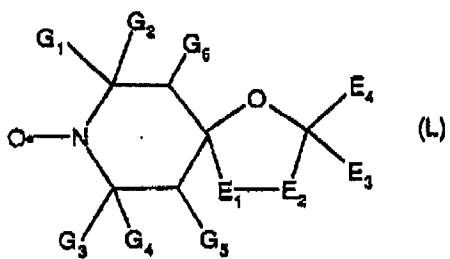
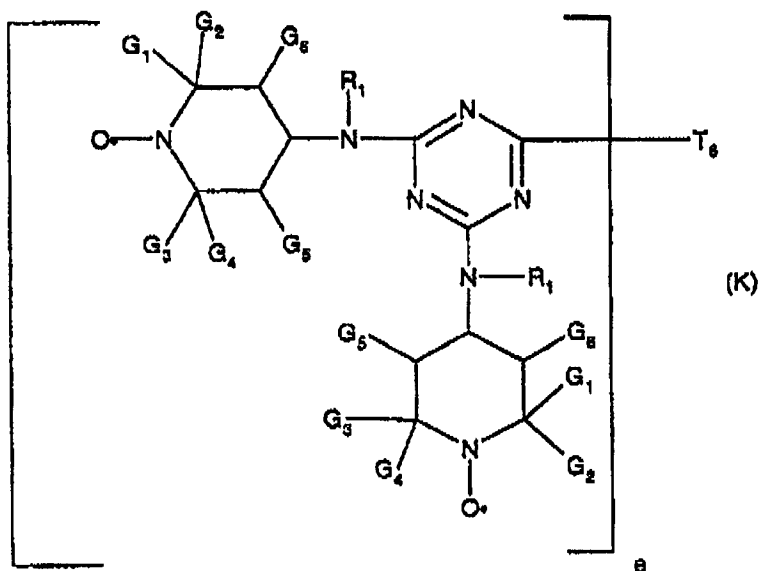
01.02.28



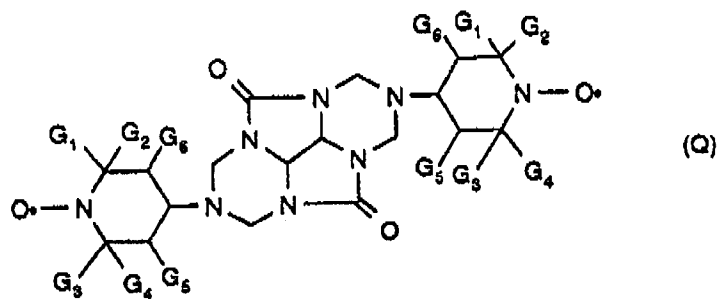
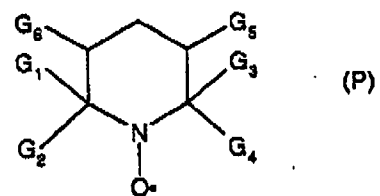
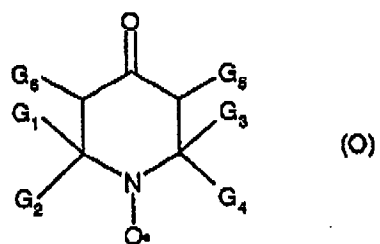
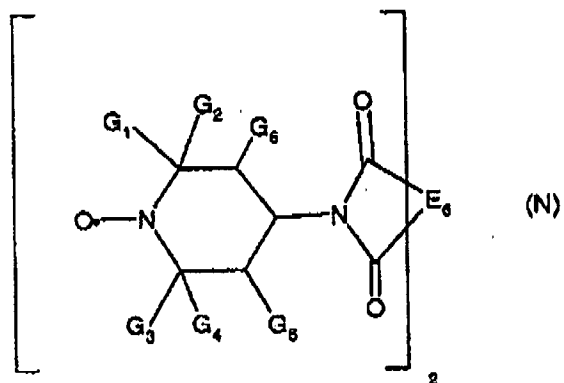
01.02.28



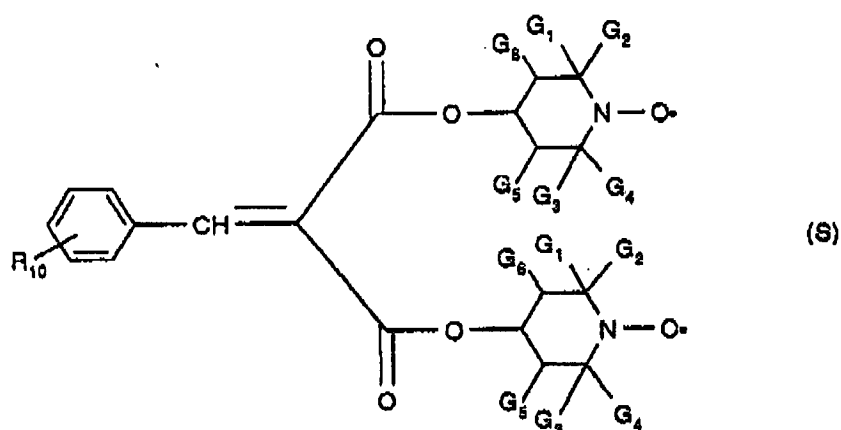
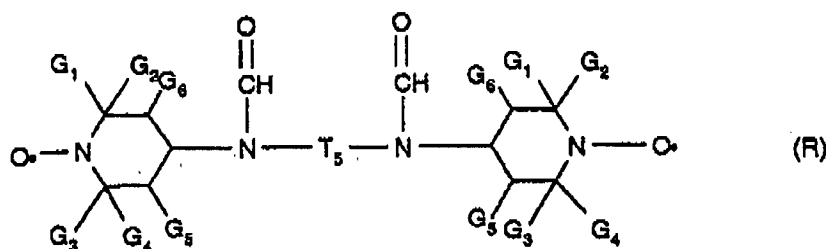
01.02.28



01.02.28



01.02.28



其中

G_1 , G_2 , G_3 和 G_4 独立地为 1-4 个碳原子的烷基, 或者 G_1 和 G_2 共同及 G_3 和 G_4 共同, 或 G_1 和 G_3 共同或 G_2 和 G_4 共同为五亚甲基;

G_5 和 G_6 独立地为氢或 C_1 - C_4 烷基;

如果 m 为 1, 则 R 为氢、未中断或被一个或多个氧原子中断的 C_1 - C_{18} 烷基、氨基乙基、苯甲酰基、缩水甘油基、含有 2-18 个碳原子的脂族羧酸、含有 7-15 个碳原子的脂环族羧酸、或含有 3-5 个碳原子的 α, β -不饱和羧酸或含有 7-15 个碳原子的芳族羧酸的一价基团, 其中每个羧酸在脂族、脂环族或芳香部分可被 1-3 个 $-COOZ_{12}$ 基团取代, 其中 Z_{12} 为 H、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{12} 烯基、 C_5 - C_7 环烷基、苯基或苄基; 或

R 为氨基甲酸或含磷的酸的一价基团或一价甲硅烷基基团;

如果 m 为 2, 则 R 为 C_2 - C_{12} 亚烷基、 C_4 - C_{18} 亚烯基、亚二甲苯基、含有 2-36 个碳原子的脂族二羧酸、或含有 8-14 个碳原子的脂环族或

01.00.39

芳族二羧酸、或含有 8-14 个碳原子的脂族、脂环族或芳族二氨基甲酸的二价基团，其中每个二羧酸在脂族、脂环族或芳香部分可被一个或两个 $-\text{COOZ}_{12}$ 基团取代；或

R 为含磷的酸的二价基团或二价甲硅烷基基团；

- 5 如果 m 为 3，则 R 为脂族、脂环族或芳族三羧酸、芳族三氨基甲酸或含磷的酸的三价基团，或为三价甲硅烷基基团，其中所述三羧酸在脂族、脂环族或芳香部分可被 $-\text{COOZ}_{12}$ 取代，

如果 m 为 4，则 R 为脂族、脂环族或芳族四羧酸的四价基团；

p 为 1, 2 或 3,

- 10 R_1 为 C_1-C_{12} 烷基、 C_5-C_7 环烷基、 C_7-C_8 芳烷基、 C_2-C_{18} 烷酰基、 C_3-C_8 烯酰基或苯甲酰基；

当 p 为 1 时，

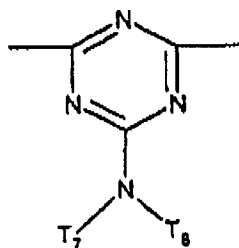
R_2 为未被取代或被氨基、巯基或脲基团取代的 C_1-C_{18} 烷基、 C_5-C_7 环烷基、 C_2-C_8 烯基、或为缩水甘油基、式 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ 或式 $-\text{CO}-\text{Z}-$

- 15 或 $-\text{CONH}-\text{Z}$ 的基团，其中 Z 为氢、甲基或苯基；或

当 p 为 2 时，

R_2 为 C_2-C_{12} 亚烷基、 C_6-C_{12} 亚芳基、亚二甲苯基、基团 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ ，其中 B 为 C_2-C_{10} 亚烷基、 C_6-C_{15} 亚芳基或 C_6-C_{12} 亚环烷基；或者，只要 R_1 不为烷酰基、烯酰基或苯甲酰基， R_2 还可以为脂族、脂环族或芳族二羧酸或二氨基甲酸的二价酰基基团，或可为基团 $-\text{CO}-$ ；或当 p 为 1 时 R_1 和 R_2 可共同为脂族或芳族 1, 2-或 1, 3-二羧酸的环酰基基团；或

- 20 R_2 为基团



01.02.29

其中 T_7 和 T_8 独立地为氢、1-18 个碳原子的烷基、或 T_7 和 T_8 共同为 4-6 个碳原子的亚烷基或 3-氧杂五亚甲基；

当 p 为 3 时，

R_2 为 2, 4, 6-三嗪基；

5 当 n 为 1 时，

R_3 为 C_2-C_8 亚烷基或羟基亚烷基或 C_4-C_{22} 酰氧亚烷基；或

当 n 为 2 时，

R_3 为 $(-CH_2)_2C(CH_2-)_2$ ；

当 n 为 1 时，

10 R_4 为氢、 C_1-C_{12} 烷基、 C_3-C_5 烯基、 C_7-C_9 芳烷基、 C_8-C_7 环烷基、 C_8-C_4 羟基烷基、 C_2-C_6 烷氧基烷基、 C_6-C_{10} 芳基、缩水甘油基、式 $-(CH_2)_m-COO-Q$ 或式 $-(CH_2)_m-O-CO-Q$ 的基团，其中 m 为 1 或 2 而 Q 为 C_1-C_4 烷基或苯基；或

当 n 为 2 时，

15 R_4 为 C_2-C_{12} 亚烷基、 C_6-C_{12} 亚芳基、基团 $-CH_2CH(OH)CH_2-O-D-O-CH_2CH(OH)CH_2-$ ，其中 D 为 C_2-C_{10} 亚烷基、 C_6-C_{15} 亚芳基或 C_6-C_{12} 亚环烷基，或基团 $-CH_2CH(OZ_1)CH_2-(OCH_2CH(OZ_1)CH_2)_2-$ ，其中 Z_1 为氢、 C_1-C_{18} 烷基、烯丙基、苄基、 C_2-C_{12} 烷酰基或苯甲酰基；

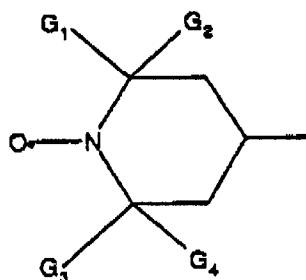
20 R_5 为氢、 C_1-C_{12} 烷基、烯丙基、苄基、缩水甘油基或 C_2-C_6 烷氧基烷基；

Q_1 为 $-N(R_7)-$ 或 $-O-$ ；

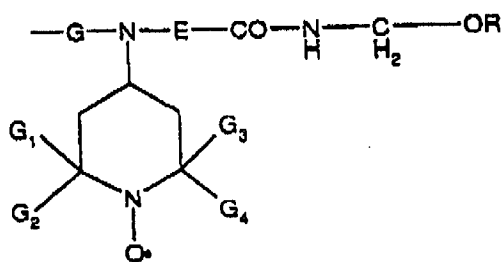
E 为 C_1-C_3 亚烷基、基团 $-CH_2CH(R_8)-O-$ ，其中 R_8 为氢、甲基或苯基，基团 $-(CH_2)_3-NH-$ 或直接键；

25 R_7 为 C_1-C_{18} 烷基、 C_5-C_7 环烷基、 C_7-C_{12} 芳烷基、氨基乙基、 C_6-C_{10} 芳基、基团 $-CH_2CH(R_8)-OH$ ；或下式的基团

01.02.28



或下式的基团



5

其中 G 为 C_2-C_6 亚烷基或 C_6-C_{12} 亚芳基并且 R 定义如上；或

R_7 为基团 $-E-CO-NH-CH_2-OR_6$ ；

R_6 为氢或 C_1-C_{18} 烷基；

式 (F) 代表其中 T 为亚乙基或 1,2-亚丙基的低聚物的重复结构单元，或为衍生自与丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯共聚的 α -烯烃共聚物的重复结构单元；

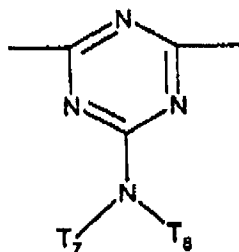
k 为 2-100；

而 R_{10} 为氢、 C_1-C_{12} 烷基或 C_1-C_{12} 烷氧基；

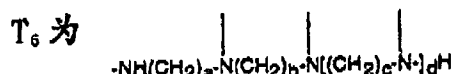
T_2 具有与 R_4 相同的含义；

T_3 和 T_4 独立地为 2-12 个碳原子的亚烷基，或 T_4 为基团

01.00.28



T₈ 为 C₂-C₂₂ 亚烷基、C₅-C₇ 亚环烷基、C₁-C₄ 亚烷基二 (C₅-C₇ 亚环烷基)、亚苯基或亚苯基二 (C₁-C₄ 亚烷基)；



5

其中 a, b 和 c 独立地为 2 或 3, 而 d 为 0 或 1；

e 为 3 或 4；

E₁ 和 E₂ 是不同的, 各自为氧或亚氨基；

E₃ 为氢、1-30 个碳原子的烷基、苯基、萘基, 所述苯基或所述萘基被氯或 1-4 个碳原子的烷基取代, 或 7-12 个碳原子的苯基烷基, 或所述苯基烷基被 1-4 个碳原子的烷基取代；

E₄ 为氢、1-30 个碳原子的烷基、苯基、萘基或 7-12 个碳原子的苯基烷基；或

E₃ 和 E₄ 共同为 4-17 个碳原子的多亚甲基, 或所述多亚甲基被最多四个 1-4 个碳原子的烷基基团取代；并且

E₆ 为脂族或芳族或芳族四价基团。

另外的适宜杂环 NO• 自由基在例如 WO 98/30601 或在 WO 98/44008 中提到, 在此引入这些专利作为参考。

含有最多 20 个碳原子的烷基例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基或正十八烷基。烷基基团可以是线型或支化的。

被一个或多个氧原子中断的 C₃-C₁₈ 烷基优选衍生自环氧乙烷或环氧丙烷。

被至少一个 O 原子中断的 C₃-C₁₈ 烷基例如 -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃,

25



$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 。优选衍生自聚乙二醇。通式为 $-(\text{CH}_2)_a-\text{O})_b-\text{H}/\text{CH}_3$ ，其中 a 为 1-6 的数而 b 为 2-10 的数。

- 5 C_3-C_{18} 烯基为线型或支化的并且为例如丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、十二烯基，包括其异构体。

C_3-C_8 炔基优选为炔丙基。

C_5-C_{12} 环烷基一般为环戊基、甲基环戊基、二甲基环戊基、环己基、甲基环己基。

- 10 被至少一个 O 或 N 原子中断的环烷基为例如 2-四氢吡喃基、四氢呋喃基、1,4-二噁烷基、吡咯烷基、四氢噻吩基、吡唑啉基、咪唑啉基、丁内酯基、己内酰胺基。

碱金属的实例为锂、钠或钾。

被 OH 取代的烷基一般为 2-羟基乙基、2-羟基丙基或 2-羟基丁基。

- 15 C_1-C_{18} 烷氧基为例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、戊氧基、异戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基、十二烷氧基、十四烷氧基、十六烷氧基和十八烷氧基。

- 20 被 C_1-C_8 烷氧基、优选 C_1-C_4 烷氧基、特别是甲氧基或乙氧基取代的 C_1-C_{18} 烷基一般为 2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、3-甲氧基丙基、3-乙氧基丙基、3-丁氧基丙基、3-辛氧基丙基和 4-甲氧基丁基。

被二(C_1-C_4 烷基)氨基取代的 C_1-C_{18} 烷基优选为例如二甲氨基、二乙氨基、2-二甲氨基乙基、2-二乙氨基乙基、3-二甲氨基丙基、3-二乙氨基丙基、3-二丁氨基丙基和 4-二乙氨基丁基。

- 25 被 C_1-C_4 烷基氨基取代的 C_1-C_{18} 烷基优选为例如甲基氨基、乙基氨基、2-甲基氨基乙基、2-乙基氨基乙基、3-甲基氨基丙基、3-乙基氨基丙基、3-丁基氨基丙基和 4-乙基氨基丁基。

C_1-C_4 烷硫基一般为硫代甲基、硫代乙基、硫代丙基、硫代异丙基、硫代丁基和硫代异丁基。

- 30 C_2-C_{18} 烷基羰基为例如乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊基羰基、己基羰基或十二烷基羰基。

C_7-C_9 苯基烷基或 C_7-C_9 芳烷基为例如苄基、苄基乙基、苄基丙基、



α, α -二甲基苄基或 α -甲基苄基。

C_2-C_{12} 亚烷基桥、优选 C_2-C_6 亚烷基桥的实例为亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基。

被至少一个 N 或 O 原子中断的 C_2-C_{12} 亚烷基桥为例如 $-\text{CH}_2-\text{O}-$
 5 CH_2-CH_2- , $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$
 $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-$
 $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
 $\text{O}-\text{CH}_2-$ 。

C_4-C_{12} 环烷酮基的实例为环戊酮基、环己酮基或环庚酮基。

10 被 1, 2 或 3 个 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基取代的苄基一般为甲基苄基、二甲基苄基、三甲基苄基、叔丁基苄基、二叔丁基苄基、3, 5-二叔丁基-4-甲基苄基、甲氧基苄基、乙氧基苄基和丁氧基苄基。

多环脂环族环体系的实例为金刚烷、立方烷、异三不癸烷、降冰片烷、二环[2. 2. 2.]辛烷或二环[3. 2. 1]辛烷。

15 多环杂脂环族环体系的实例为六亚甲基四胺(乌洛托品)。

含有 1-18 个碳原子的一元羧酸的实例为甲酸、乙酸、丙酸、苯乙酸、环己烷羧酸、一、二及三氯乙酸或一、二及三氟乙酸。其它适宜的酸为苯甲酸、氯苯甲酸、甲磺酸、乙磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、氯苯磺酸、三氯甲磺酸、甲基膦酸或苯基膦酸。

20 羧酸的一价基团的实例为乙酰基、己酰基、硬脂酰基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、环己基羧酸、苯甲酰基或 β -(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基基团。

另外的实例衍生自丙酸、月桂酸(laurinic acid)或甲基乙基乙酸或戊酸的其它异构体。

25 脂环族羧酸的实例为例如环己烷羧酸或环戊烷羧酸。

芳族羧酸的实例为苯甲酸。

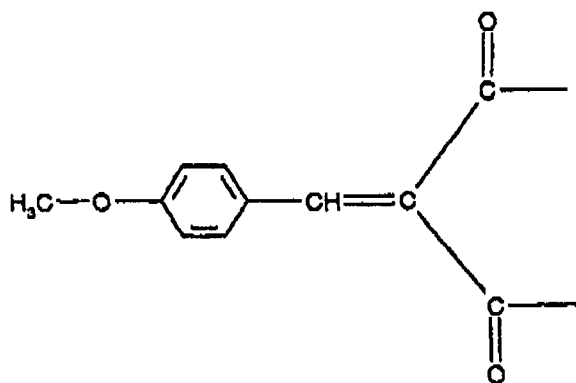
典型的不饱和羧酸为丙烯酸、甲基丙烯酸或巴豆酸。

一价甲硅烷基基团的实例为具有式 $-(C_2H_5)_j-Si(Z')_2Z''$ 者, 其中 j 为 2-5 的整数, 而 Z' 和 Z'' 彼此独立地为 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基。

30 二、三和四价酸的实例为例如丙二酰基、丁二酰基、戊二酰基、己二酰基、辛二酰基、癸二酰基、马来酰基、衣康酰基、邻苯二甲酰

01.02.28

基、二甲基丙二酰基、二苄基丙二酰基、丁基(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酰基或二环庚烯二羧基基团或式



- 5 的基团、偏苯三酰基、柠檬酰基或次氨基三乙酰基、丁烷-1,2,3,4-四羧酸或1,2,4,5-苯四酸。

二氨基甲酸的实例为六亚甲基二氨基甲酰基或2,4-亚甲基二氨基甲酰基基团。

- 10 C_2-C_{12} 烷酰基例如丙酰基、丁酰基、辛酰基、十二烷酰基，但优选乙酰基。

羟基-、氟基-、烷氧基羰基-或脲-取代的烷基可以例如2-羟基乙基、2-羟基丙基、2-氟基乙基、甲氧基羰基甲基、2-乙氧基羰基乙基、2-氨基羰基丙基或2-(二甲氨基羰基)乙基。

- 15 任何 C_2-C_{12} 亚烷基基团例如亚乙基、亚丙基、2,2-二甲基亚丙基、四亚甲基、六亚甲基、八亚甲基、十亚甲基或十二亚甲基。

C_4-C_{12} 亚烯基例如包括其异构体的亚丁烯基、亚戊烯基、亚己烯基、亚庚烯基或亚壬烯基。

C_6-C_{12} 亚芳基例如邻、间或对亚苯基、1,4-亚萘基或4,4'-二亚苯基。

- 20 C_4-C_{22} 酰氧基亚烷基例如2-乙基-2-乙酰氧基甲基亚丙基。

任何 C_2-C_6 烷氧基烷基取代基例如甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、叔丁氧基甲基、乙氧基乙基、乙氧基丙基、正丁氧基乙基、叔丁氧基乙基、异丙氧基乙基或丙氧基丙基。

C_1-C_{16} 烷酰氧基例如甲酰氧基、乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧

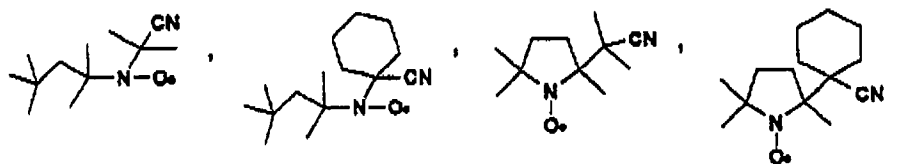
01.02.28

基、戊酰氧基、月桂酰氧基、棕榈酰氧基和硬脂酰氧基。

式(X)的硝酰基自由基是已知的并且可根据WO 99/03984, EP-A-0 891 986 或 WO 98/13392 制备。

下面给出一些典型的实例。

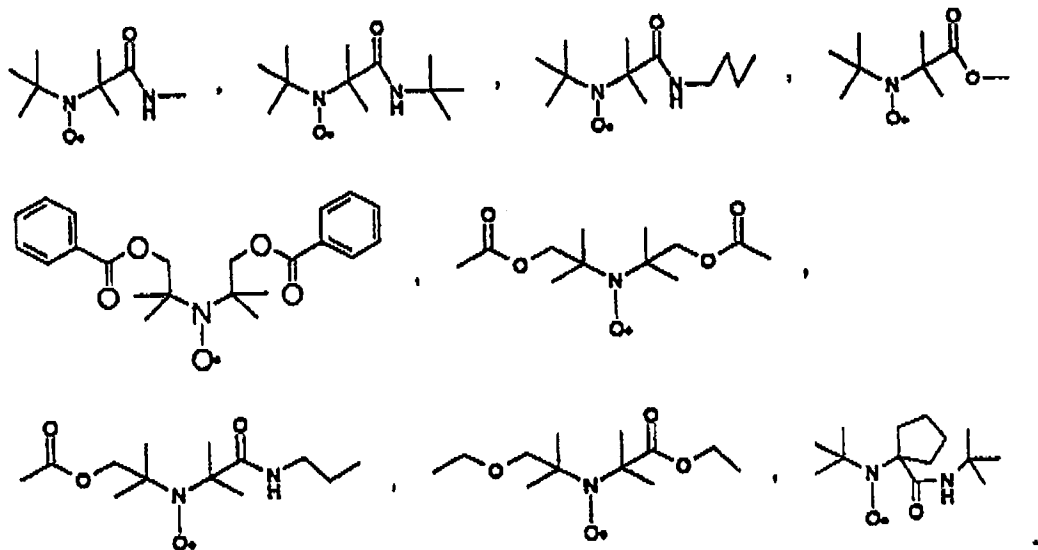
5



式 XXa, b 和 c 的硝酰基自由基也是已知的并且可根据欧洲专利申请 98810741.3 制备。

下面给出典型的实例。

10



式 XXX 的硝酰基自由基也是已知的并且可按欧洲专利申请 98810531.8 所述制备。

另外例如 DE 26 21 841, US 4'131'599 和 DE 26 30 798 描述了
15 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-4-氧代嘧啶和 2,6-二丙基-3-乙基-2,6-

01.02.28

二甲基-4-氧代哌啶的制备方法，所述化合物为相应 1-氧基化合物的中间体。

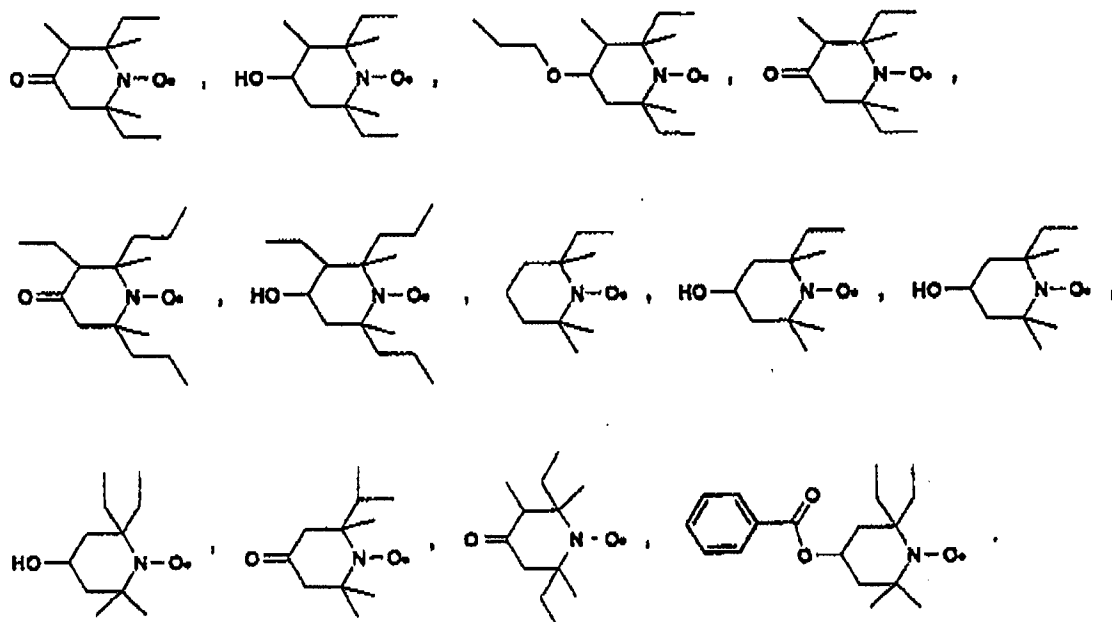
另一种制备 2,2-二甲基-6,6-二烷基-4-氧代哌啶的方法由 F. Asinger, M. Thiel, H. Baltz 在 Monatshefte für Chemie 88, 464
5 (1957)或由 J. Bobbitt 等人在 J. Org. Chem. 58, 4837 (1993) 中描述。

哌啶化合物氧化成为 1-氧代哌啶衍生物在本领域是为人熟知的
并例如由 L. B. Volodarsky, V. A. Reznikov, V. I. Ovcharenko 在
《稳定硝基氧化物合成化学》，CRC 出版社，Boca Raton 1994 中描
10 述。

四甲基哌啶前体部分有市售或可根据已知方法制备。例如 US 5
096 950 及其中所引文献描述了该前体的制备方法。氧化和成醚过程
可以如上述进行。

下面给出实例。

15



优选 G_1 , G_2 , G_3 和 G_4 为甲基或乙基而 G_5 和 G_6 为氢或甲基。

更优选 G_1 , G_2 , G_3 和 G_4 为甲基而 G_5 和 G_6 为氢。

另一组优选的化合物为其中 G_1 和 G_3 为乙基而 G_2 和 G_4 为甲基、或

01.02.28

G_1 和 G_4 为乙基而 G_2 和 G_3 为甲基、及 G_5 或 G_6 之一为氢而另一个为甲基或两者皆为氢的那些化合物。

优选小组为结构式 A, B, O 或 P 的化合物, 其中

m 为 1,

- 5 R 为氢、未中断或被一个或多个氧原子中断的 C_1 - C_{18} 烷基、氰基乙基、苯甲酰基、缩水甘油基、含有 2-18 个碳原子的脂族羧酸、含有 7-15 个碳原子的脂环族羧酸, 或含有 3-5 个碳原子的 α, β -不饱和羧酸或含有 7-15 个碳原子的芳族羧酸的一价基团;

p 为 1;

- 10 R_1 为 C_1 - C_{12} 烷基、 C_5 - C_7 环烷基、 C_7 - C_8 芳烷基、 C_2 - C_{18} 烷酰基、 C_3 - C_8 烯酰基或苯甲酰基;

R_2 为未被取代或被氰基、羧基或脲基团取代的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_7 环烷基、 C_2 - C_8 烯基、或为缩水甘油基、式- $CH_2CH(OH)-Z$ 或式- $CO-Z$ -或- $CONH-Z$ 的基团, 其中 Z 为氢、甲基或苯基。

- 15 更优选的是具有结构 A 或 B 者。

优选 R 为氢、 C_1 - C_{18} 烷基、氰基乙基、苯甲酰基、缩水甘油基、含有 2-18 个碳原子的脂族羧酸的一价基团;

R_1 为 C_1 - C_{12} 烷基、 C_7 - C_8 芳烷基、 C_2 - C_{18} 烷酰基、 C_3 - C_8 烯酰基或苯甲酰基;

- 20 R_2 为 C_1 - C_{18} 烷基、缩水甘油基、式- $CH_2CH(OH)-Z$ 或式- $CO-Z$ -的基团, 其中 Z 为氢、甲基或苯基。

另一个优选的小组为其中稳定的硝酰基自由基为式 (X) 的化合物者,

n_1 为 1

- 25 R_{101} 为氰基;

R_{102} 和 R_{103} 彼此各自独立地为未取代 C_1 - C_{12} 烷基或苯基;

或 R_{102} 和 R_{103} 与连接的碳原子一起形成 C_5 - C_7 环烷基基团;

R_{110} 为通过叔碳原子连接到氮原子上的 C_4 - C_{12} 烷基、 C_9 - C_{11} 苯基烷基或苯基; 或

- 30 R_{110} 和 R_{111} 共同形成未被取代或被 C_1 - C_4 烷基取代的 C_2 - C_6 亚烷基桥; 并且



R_{112} 为 C_1-C_4 烷基。

又一个优选的小组为其中稳定的硝酰基自由基为式 (XXa) 的化合物者，

Y 为 O；

5 R_{201} 为叔 C_4-C_{18} 烷基；

R_{202} 和 R_{203} 为甲基、乙基或者与碳原子一起形成 C_5-C_6 环烷基环；

R_{204} 为 C_1-C_{18} 烷氧基、苄氧基或 $NR_{223}R_{224}$ ，其中 R_{223} 和 R_{224} 彼此独立地为氢或 C_1-C_6 烷基；

或具有式 (XXb) 者，其中 Q_1 为 O；

10 R_{205} ， R_{206} ， R_{207} 和 R_{208} 彼此独立地为甲基或乙基；或

R_{205} 及 R_{206} 和/或 R_{207} 及 R_{208} 与碳原子一起形成 C_5-C_6 环烷基环；

R_{209} 和 R_{210} 彼此独立地为甲酰基、 C_2-C_6 烷基羰基、苯甲酰基、 C_1-C_8 烷基、苄基或苯基；

或具有式 (XXc) 者，其中 Y_1 为 O；

15 R_{205} ， R_{206} ， R_{207} 和 R_{208} 彼此独立地为甲基或乙基；或

R_{205} 及 R_{206} 和/或 R_{207} 及 R_{208} 与碳原子一起形成 C_5-C_6 环烷基环；

R_{211} 为甲酰基、 C_2-C_{18} 烷基羰基、苯甲酰基、 C_1-C_{18} 烷基、苄基或苯基并且

20 R_{212} 为 OH、 C_1-C_{18} 烷氧基、苄氧基、 $NR_{223}R_{224}$ ，其中 R_{223} 和 R_{224} 彼此独立地为氢或 C_1-C_{18} 烷基。

优选其上要被接枝的聚合物包含选自聚二烯、苯乙烯的共聚、嵌段、无规及递变聚合物、与二烯烃的三元共聚物和与二烯烃的共聚物的不饱和部分。

25 优选的不饱和聚合物为不饱和重复单元含量为 0.1-85% 的聚丁二烯、聚异戊二烯、苯乙烯-异戊二烯-嵌段共聚物 (SI, SIS)、苯乙烯-丁二烯-嵌段共聚物 (SB, SBS, SEBS)、ABS、EPDM、丁基橡胶、氯丁橡胶及腈橡胶。最优选的是不饱和重复单元含量为 1-70% 的 SB, SBS, EPDM。

30 优选烯属不饱和单体或低聚物选自苯乙烯、取代苯乙烯、共轭二烯、马来酸酐、丙烯醛、乙酸乙烯酯、(烷基)丙烯酸酐、(烷基)丙烯酸盐、(烷基)丙烯酸酯或(烷基)丙烯酰胺。



更优选烯属不饱和单体为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯或式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$ 的化合物，其中 R_a 为氢或 C_1-C_4 烷基， R_b 为 NH_2 、 OCH_3 、缩水甘油基、未取代 C_1-C_{18} 烷氧基或羟基取代的 C_1-C_{18} 烷氧基、未取代 C_1-C_{18} 烷基氨基、二(C_1-C_{18} 烷基)氨基、羟基取代的 C_1-C_{18} 烷基氨基或羟基取代的二(C_1-C_{18} 烷基)氨基；

Me 为一价金属原子，

Z 为氧或硫。

最优选 R_a 为氢或甲基， R_b 为 NH_2 、缩水甘油基、未取代或羟基取代的 C_1-C_4 烷氧基、未取代 C_1-C_4 烷基氨基、二(C_1-C_4 烷基)氨基、羟基取代的 C_1-C_4 烷基氨基或羟基取代的二(C_1-C_4 烷基)氨基；并且

Z 为氧。

特别优选的烯属不饱和单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、丙烯腈、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。

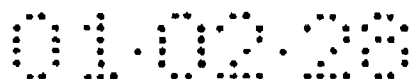
第一步反应步骤中所用温度依赖于聚合物并且例如对于无定形聚合物为玻璃化转变温度(T_g)以上 $50-150^\circ\text{C}$ 而对于半晶聚合物为熔融温度(T_m)以上 $20-180^\circ\text{C}$ 。典型的为下列温度：

低密度聚乙烯	LDPE	$170-260^\circ\text{C}$
高密度聚乙烯	HDPE	$180-270^\circ\text{C}$
聚丙烯	PP	$180-280^\circ\text{C}$
聚苯乙烯	PS	$190-280^\circ\text{C}$
苯乙烯嵌段共聚物	SB(S)	$180-260^\circ\text{C}$
改性的乙烯-丙烯-二烯	EPDM	$180-260^\circ\text{C}$
乙丙橡胶	EPR	$180-260^\circ\text{C}$

在优选方法中第一步 A) 中的温度为 $150-300^\circ\text{C}$ ，更优选为 $170-280^\circ\text{C}$ 。

优选第二步 B) 中的温度为 $70-280^\circ\text{C}$ ，更优选为 $70-210^\circ\text{C}$ 。

优选稳定的硝酰基自由基以基于聚合物重量为 $0.1-30\%$ ，更优选



0.1-20% 且最优选 0.5-10% 的量存在。

优选步骤 A) 的反应产物与步骤 B) 中所加的烯属不饱和单体或低聚物的重量比例为 1:1000-10:1, 更优选为 1:100-1:1 且最优选为 1:50-1:1。

- 5 本方法的步骤 A) 可在任何适于混合聚合物熔体的反应器中进行。优选反应器例如如 “Handbuch der Kunststoffextrusion” Vol. 1, F. Hensen, W. Knappe 和 H. Potente 编, 1989, 3-7 页中所述的挤塑机或捏合设备。如果使用挤塑机, 则该方法可描述为反应性挤塑法。反应性挤塑设备和方法的实例由 G. H. Hu 等人在 “聚合物的反应性改性剂”, 第 1 版, Blackie Academic & Professional an Imprint of Chapman & Hall, 伦敦 1997, 第 1 章, 1-97 页中给出。

如果使用挤塑机, 优选在挤塑期间使用小于 200 mbar 的低压。由此除去挥发性副产物。

- 15 步骤 A) 的反应时间依赖于接枝 ONR'R'' 引发剂部分的需要量。典型反应时间为几分钟至一小时。优选反应时间为 1 min-1 h, 最优选为 2 min-20 min。

- 20 反应步骤 B) 可以紧接着步骤 A) 进行, 但也可以将中间体聚合自由基引发剂在室温存放一段时间。中间体聚合自由基引发剂在室温是稳定的并且可最多几个月不发生失活。

步骤 B) 的反应可在任何适于混合聚合物熔体和单体的反应器中进行。也可以将聚合物溶解或分散并将单体加入到该溶液中。因此过程 B) 任选可在溶液中进行。

- 25 接枝度依赖于反应时间、所用温度及聚合引发剂的活性。优选步骤 B) 的反应时间为 1 min-20 h, 更优选为 30 min-5 h。

如果步骤 B) 的反应在挤塑机中进行, 则优选反应时间为 2-20 min。

- 30 接枝聚合物可用于许多应用领域如聚合物共混物或合金的增容剂、两种不同基底间的增粘剂、表面改性剂、成核剂、填料和聚合物基体间的偶联剂或分散剂。

本方法特别适用于制备接枝嵌段共聚物。



接枝嵌段共聚物例如聚苯乙烯和聚丙烯酸酯接枝嵌段共聚物(例如聚(苯乙烯-共聚-丙烯酸酯)或聚(苯乙烯-共聚-丙烯酸酯-共聚-苯乙烯))。它们可用作粘合剂或用作聚合物共混物的增容剂或用作聚合物增稠剂。聚(甲基丙烯酸甲酯-共聚-丙烯酸酯)二嵌段接枝共聚物或聚(甲基丙烯酸甲酯-共聚-丙烯酸酯-共聚-甲基丙烯酸酯)三嵌段接枝共聚物可用作涂料体系的分散剂、用作涂料添加剂(例如流变剂、增容剂、反应性稀释剂)或用作涂料中的树脂组分(例如高固含量漆料)。苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯和/或丙烯腈的接枝嵌段共聚物可用于塑料、弹性体和粘合剂。

10 另外,本发明的其中接枝嵌段在非极性聚合物上带有极性单体的接枝嵌段共聚物可用于许多应用领域如用于制备高度均匀聚合物共混物的两性表面活性剂或分散剂。

因此,本发明还包括合成新型接枝嵌段、多嵌段、星形、梯度、无规、超支化和枝状共聚物。

15 由本发明制备的聚合物特别适用于下列应用领域:

粘合剂、洗涤剂、分散剂、乳化剂、表面活性剂、消泡剂、增粘剂、缓蚀剂、粘度改进剂(viscosity improver)、润滑剂、流变改性剂、增稠剂、交联剂、纸处理剂、水处理剂、电子材料、漆、涂料、摄影材料、油墨材料、成象材料、超吸收剂、化妆品、发用产品、防腐剂、杀虫剂材料或用于沥青、皮革、织物、陶瓷及木材的改性剂。

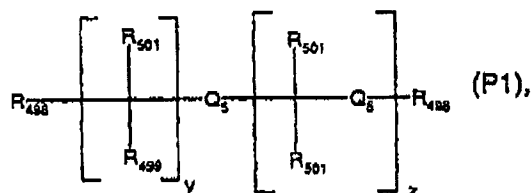
20 因为本发明的接枝聚合为“活性”聚合,所以实际上可以任意开始和停止反应。而且,聚合物产物保留了功能性烷氧基胺基团允许聚合反应以活性方式继续。因此,在本发明的一个实施方案中,一旦第一种单体在起始聚合步骤消耗掉,可随后加入第二种单体以在第二步聚合反应中在增长的接枝聚合物链上形成第二个嵌段。因此可以使用相同或不同的单体进行另外的接枝聚合以制备多嵌段接枝共聚物。

而且,因为这是活性自由基聚合,接枝嵌段基本上可以以任何顺序制备。

30 所以本发明另外的目标为根据本方法的步骤 A)制备的无需额外自由基源的聚合自由基引发剂及根据本方法的步骤 A)制备的带有外加自由基源的聚合自由基引发剂。

01.02.28

可由上述方法的步骤 A) 获得的聚合自由基引发剂由式 (P1) 示意性代表



5 其中

R_{498} 为氢、取代或未取代的 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{18} 烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_3-C_{20} 环烷基或含有至少一个氮或氧原子的 C_3-C_{12} 环烷基或可被 NO_2 、卤素、氨基、羟基、氰基、羧基取代的含有至少一个氮或氧原子的 C_3-C_{12} 环烷基； C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷硫基、 C_1-C_4 烷基氨基或二 (C_1-C_4 烷基) 氨基、 $O(C_1-C_{18}$ 烷基)、 $O(C_2-C_{18}$ 烯基)、 C_7-C_{11} 苯基烷基、 O -苯基、 OC_7-C_9 苯基烷基或卤素或未被取代或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷硫基、卤素、氨基、羟基、羧基、 C_1-C_4 烷基氨基或二 (C_1-C_4 烷基) 氨基取代的苯基和萘基；

R_{499} 为稳定的硝酰基自由基，连接在氧原子上；

15 R_{500} 为取代或未取代的 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{18} 烯基、 C_3-C_{20} 环烷基、苯基、 C_7-C_{11} 苯基烷基；

R_{501} 为氢、取代或未取代的 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{18} 烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_3-C_{20} 环烷基、苯基、 $O(C_1-C_{18}$ 烷基)、 $O(C_2-C_{18}$ 烯基)、 C_7-C_{11} 苯基烷基、 O -苯基、 $O-C_7-C_9$ 苯基烷基或卤素、 CN 、 $COOR_{500}$ 、 $CONR_{500}R_{500}$ ；

20 Q_5 为 $CR_{502}R_{503}$ ， $CH=CH_2$ ， $(CR_{502}R_{503})_n$ ， $CR_{504}=CR_{505}-CR_{506}R_{507}$ ， $(CR_{504}=CR_{505}-CR_{506}R_{507})_n$ ， $C\equiv CR_{508}R_{509}$ ， $(C\equiv CR_{508}R_{509})_n$ ， O ， $C=O$ ， NR_{510} ， $NR_{511}-C=O$ ， $O-C(O)-O$ ， SO_2 ， S ， $SiR_{512}R_{513}$ ， $O-SiR_{512}R_{513}-O$ ；

25 R_{502} ， R_{503} ， R_{504} ， R_{505} ， R_{506} ， R_{507} ， R_{508} ， R_{509} ， R_{510} ， R_{511} ， R_{512} 和 R_{513} 彼此独立地为氢、取代或未取代的 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{18} 烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_3-C_7 环烷基、苯基、 $O(C_1-C_{18}$ 烷基)、 $O(C_2-C_{18}$ 烯基)、 C_7-C_{11} 苯基烷基、 O -苯基、 $O-C_7-C_9$ 苯基烷基或卤素；

n 为 1-10 的数；

01.00.38

y 为 1-25000 的数; 并且

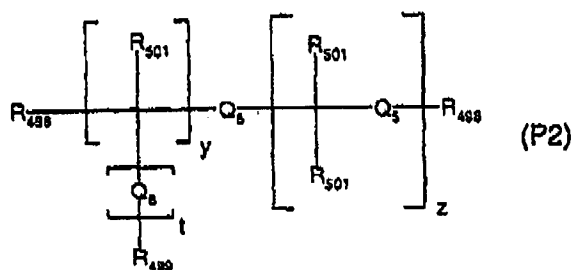
z 为 0-25000 的数.

优选 R_{501} 为 H 或甲基; Q_5 为 $CR_{502}R_{503}$, $CH=CH_2$, $CR_{504}=CR_{505}CR_{506}R_{507}$,
其中 R_{502} 和 R_{503} 为 H、甲基或 C_2-C_9 烯基并且 R_{504} , R_{505} , R_{506} 和 R_{507} 独立
5 地为 H 或甲基.

不同取代基的实例已经给出.

在此选择范围内聚乙烯、聚丙烯和聚丁二烯、SBS 及 EPDM 是特别
优选的.

本发明的另一个目标是可由上述方法的步骤 B) 获得的式 (P2) 的
10 聚合物.



取代基的定义和实例如以上所给出者;

Q_6 为由上述单体得到的均聚、共聚或递变聚合物, t 为 0-25000
15 的数.

可用热或化学法除去 R_{499} .

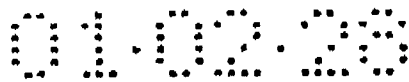
优选使用选自上述基团的单体接枝聚合物 (P2) 并且更优选使用
苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、丁二烯、异戊二烯接枝聚合物 (P2).

最优选的是 SB-g-苯乙烯、SB-g-(甲基)丙烯酸酯、SI-g-苯乙烯、
20 SI-g-(甲基)丙烯酸酯、SBS-g-苯乙烯、SBS-g-(甲基)丙烯酸酯、
EPDM-g-苯乙烯、EPDM-g-(甲基)丙烯酸酯.

再一个目标是可由以上所定义方法的步骤 A) 和 B) 获得的聚合
物.

本发明的另一个目标为包含下列物质的组合物:

25 a) 根据上述步骤 A) 制备的聚合自由基引发剂, 任选制备在自由



基源存在下进行，和

b) 烯属不饱和单体或低聚合物。

不同取代基的实例及其优选者已经给出，它们同样适用于本发明的其它目标。

5 另外的目标是稳定的硝酰基自由基在制备上述接枝聚合物方面的应用以及根据上述步骤 A) 的接枝聚合物作为自由基聚合的大分子引发剂的应用。

本发明的目标还为根据上述方法制备的聚合物作为粘合剂或聚合物共混物增容剂或作为聚合物增韧剂的应用。

10 聚(甲基丙烯酸甲酯-共聚-丙烯酸酯)二嵌段接枝共聚物或聚(甲基丙烯酸甲酯-共聚-丙烯酸酯-共聚-甲基丙烯酸酯)三嵌段接枝共聚物可用作涂料体系的分散剂、用作涂料添加剂(例如流变剂、增容剂、反应性稀释剂)或用作涂料中的树脂组分(例如高固含量漆料)。苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯和/或丙烯腈的接枝嵌段共聚物可用于塑料、弹性体和粘合剂。

15 另外，本发明的其中接枝嵌段在非极性聚合物上带有极性单体的接枝嵌段共聚物可用于许多应用领域如用于制备高度均匀聚合物共混物的两性表面活性剂或分散剂。

下列实施例说明了本发明。

20 A) 将 $R'R''N-O^*$ 接枝到聚合物上(聚合引发剂的制备)

在被加热到 180-220℃ 的布拉本德混合室 W50 (40 rpm) 中，在 N_2 下将 36.6 g 市售聚丙烯(根据 ISO 1133 $MFR_{230/2.16} = 1.43$) 捏合 10 min. 添加剂(表 1) 在刚开始时就与聚丙烯一起引入到混合室中。10 min 后停止混合。将聚合物材料从混合室中移出，在 30℃ 约 50 kN 压
25 塑 1 min 并粉碎成颗粒。将粒状聚合物溶解，再沉淀并测定高温 NMR 谱以确定是否存在聚合物连接的 NO-部分。

01.00.20

表 1 将 R' R'' N-O* 接枝到聚丙烯上

实施例	添加剂	加工温度[℃]	聚合物连接的 NO[%]
A1	4.0% 化合物 1 4.0% 过氧化物 1	180	2.2
A2	4.0% 化合物 1 4.0% 过氧化物 1	200	2.0
A3	4.0% 化合物 1 4.0% 过氧化物 1	220	1.0
A4	4.0% 化合物 2 6.0% 过氧化物 1	180	1.6
A5	4.0% 化合物 2 6.0% 过氧化物 1	200	1.5
A6	4.0% 化合物 2 6.0% 过氧化物 1	220	1.1

化合物 1: 苯甲酸 2, 2, 6, 6-四甲基-哌啶-1-氧基-4-基酯

化合物 2: 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基-哌啶-1-氧基

过氧化物 1: 过氧化二异丙苯

5 B) 将 R'R''N-O* 接枝到聚合物上及随后聚合物类似反应

在双螺杆挤塑机(德国 Haake 的 TW 100)中于 180-210℃(加热区 1-5)以 40 rpm 将市售聚合物(SBS = 苯乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物, Kraton D 1102 CU, 供应商: Shell; SEBS = 苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物, Kraton G 1652, 供应商: Shell; EPDM = 乙烯/丙烯/亚乙基降冰片烯三元共聚物, Buna EP G 3850, 供应商: Bayer)与

10 表 2 中给出的化合物一起挤出。

在用氩气清洗的真空 Schlenk 反应器中, 在氩气气氛下将 5 g 粒状聚合物溶解在 50-100 mL 单体中。以冷冻-熔化循环(液氮)除去溶解的氧。搅拌反应混合物并在氩气气氛下加热。真空下除去剩余的单体并

15 在真空下干燥残余物直至获得恒重。通过凝胶渗透色谱(GPC)测定分子量和分子量分布。结果示于表 3 中。

01.03.28

表 2 将 R'R''N-O*接枝到聚合物上

实施例	聚合物 类型	添加剂	分子量 (Mn, GPC)	多分散性 (Mw/Mn, GPC)
对比例 1	SBS	未处理	105,500*	
A7 本发明实施例 1 的起始原料	SBS	1.0% 化合物 3	104,200*	
A8 本发明实施例 2 的起始原料	SBS	0.5% 化合物 4	103,100*	
对比例 2	EPDM	未处理	96,300	2.41
A9 本发明实施例 3 的起始原料	EPDM	0.5% 化合物 4	87,400	3.25
A10 本发明实施例 4+5 的起始原料	EPDM	1.0% 化合物 5	81,900	3.15

化合物 3: 4-丙氧基-2,2,6,6-四甲基-哌啶-1-氧基

化合物 4: 癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-哌啶-1-氧基-4-基)酯

化合物 5: 癸二酸 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-哌啶-1-氧基-4-

5 基酯

*双峰分布; 来自高 MW 峰的峰分子量 (Mp)

01.02.00

表 3 聚合物 s 类似反应

实施例	聚合物 类型	单体	反应条件	分子量 (Mn, GPC)	多分散性 (Mw/Mn, GPC)
对比例 3	SBS	苯乙烯	1 h, 130℃	102700*	
B1 本发明 实施例 1	SBS	苯乙烯	1 h, 130℃	104800*	
B2 本发明 实施例 2	SBS	丙烯酸 十二烷 基酯	1 h, 130℃	117900*	
对比例 4	EPDM	苯乙烯	1 h, 130℃	96800	2.86
B3 本发明 实施例 3	EPDM	苯乙烯	1 h, 130℃	109600	3.51
B4 本发明 实施例 4	EPDM	苯乙烯	1 h, 130℃	94700	3.54
B5 本发明 实施例 5	EPDM	苯乙烯	4 h, 130℃	198400	1.53

*双峰分布；来自高 MW 峰的峰分子量 (Mp)